

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 35.

1. *Über die thermoelektrischen Effekte
(Thermokräfte, Thomsonwärme) und die Wärme-
leitung in einigen Elementen und Verbindungen
und über die experimentelle Prüfung
der Elektronentheorien;
von J. Koenigsberger und J. Weiss.*

Die im folgenden ausgeführten Versuche sollten zeigen, ob, wie auf Grund der Annahme metallischer Leitfähigkeit zu erwarten wäre, die thermoelektrischen Effekte an den Halbleitern recht groß sind, oder ob sie viel kleiner sind wie bei Metallen, oder fehlen, was letzteres bei Annahme von Ionenleitung wahrscheinlich gewesen wäre. Ferner sollte, falls die erstere Hypothese zutraf, untersucht werden, inwieweit eine theoretische Spezialisierung der allgemeinen elektronentheoretischen Formeln von Riecke, Drude, Thomson, Lorentz und die Formeln selbst mit den experimentellen Tatsachen übereinstimmen.¹⁾ Deshalb wurden ferner auch die von anderen Autoren an guten metallischen Leitern erhaltenen Zahlen auf ihre Übereinstimmung mit den thermodynamischen Grundlagen und mit den einzelnen elektronentheoretischen Formeln geprüft und die Gesamtheit der Erscheinungen erörtert, die zur Prüfung der Elektronentheorien verwendet werden können.

Substanzen.

Die im folgenden untersuchten Substanzen sind mit einer Ausnahme dieselben, die schon auf ihre elektrische Leitfähigkeit und ihr optisches Absorptionsvermögen sowie chemisch

1) Eine Darlegung der Theorie und der Experimente hat der eine von uns in seiner Inauguraldissertation gegeben (J. Weiss, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1910). Bezüglich einiger Punkte ist der andere nicht der gleichen Ansicht. Hier haben wir uns auf eine mittlere Linie geeinigt, einige experimentelle Daten wurden noch ergänzt.

von O. Reichenheim¹⁾ (I), K. Schilling²⁾ (II) und dem einen von uns³⁾ (III) untersucht wurden.

Silicium ist II, p. 190 u. 183 besprochen; es muß noch besonders hervorgehoben werden, daß es eisenfrei war, was sehr wichtig ist; *Molybdänsulfid* (als Spaltungsblatt \perp *c*-Achse von Molybdänglanz)⁴⁾ III, p. 32; *Eisendisulfid* (Pyrit) II, p. 573; *Eisensulfid* (Magnetkies \perp *c*-Achse) II, p. 195 ff.; *Eisenoxydsulfid* (Magnetit von Moriah Mine) II, p. 207; *Eisentitanoxyd* (Ilmenit) (\parallel *c*-Achse) II, p. 201 ff.; *Manganoxydhydrat* (Manganit \parallel *c*-Achse) III, p. 499, *Eisenoxyd* (Eisenglanz Ouro Preto \perp Achse)⁵⁾ I, p. 573, Analys. III, p. 27.

Ganz neues Material war der *Graphit* von Ceylon, der im Gegensatz zu dem früher untersuchten kleinen Kristall (I, p. 576) ein sehr großes kompaktes Stück und demgemäß noch gar nicht von Spaltrissen durchsetzt war. Daher zeigte er den niedrigsten bisher gefundenen Wert des spezifischen Widerstandes (\perp *c*-Achse), nämlich $3,6 \cdot 10^{-4} \Omega$ bei 16° , und das dürfte auch der *wahre Widerstand des reinen Graphits* auf ± 10 Proz. sein.

Bestimmung der Thomsonwärme.

Die Methode ist ähnlich dem von H. Haga⁶⁾ und von E. Lecher⁷⁾ schon angewandten Verfahren, aber namentlich

1) O. Reichenheim u. J. Koenigsberger, Physik. Zeitschr. 7. p. 570. 1907.

2) K. Schilling u. J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. 32. p. 179. 1900.

3) J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, Neues Jahrbuch f. Miner. 2. p. 20. 1906 und 4; J. Koenigsberger, Physik. Zeitschr. 4. p. 495. 1903.

4) *Molybdänglanz* ist für viele *physikalische Untersuchungen besonders geeignet*, da er sehr leicht zu bearbeiten und an fast allen Fundorten mit sehr einheitlicher Zusammensetzung vorkommt. Nenadkevitch fand (Trav. Musée Pierre le grand St. Pétersbourg 1. p. 81. 1907), daß Molybdänglanz verschiedener Fundorte aus 99,5—99,9 Proz. MoS_2 besteht. Wir haben auch unabhängig vom Fundort fast genau gleiche Werte für *E* erhalten.

5) In der Dissertation des einen von uns sind die Längsrichtungen der Stäbe infolge Druckfehler irrtümlicherweise \parallel statt \perp *c*-Achse angegeben.

6) H. Haga, Wied. Ann. 28. p. 179. 1886.

7) E. Lecher, Ann. d. Phys. 19. p. 853. 1906.

hinsichtlich der Bestimmung der Joulewärme verschieden. Durch *einen* Stab, in dem ein bekanntes Temperaturgefälle besteht, fließt ein Strom, der je nach seiner Richtung eine verschiedene Erwärmung bedingt, die mit Thermoelement gemessen wird. Bei Kommutieren erhält man die doppelte Temperaturdifferenz, welche durch die Thomsonwärme verursacht ist. Indem man diese mit der Temperaturerhöhung durch die Joulewärme, die *unter gleichen Bedingungen*¹⁾ gemessen bzw. durch Abziehen der Thomsonwärme erhalten wird, vergleicht, erhält man die Größe der Thomsonwärme relativ zur Joulewärme. Letztere läßt sich aber durch Messung der Stromstärke und des Widerstandes bei *gleichen Bedingungen* exakt in absolutem Maß angeben und somit auch die Thomsonwärme.

Die *Schwierigkeiten* lagen für uns in der Notwendigkeit, statt *langer Drähte kurze Stäbe* anzuwenden. Die Versuchsanordnung mußte demgemäß abgeändert werden. Eine erste Bestimmung der Thomsonwärme an einem Eisenstab sollte ergeben, ob sich mit kurzen Stäben überhaupt brauchbare Resultate erzielen lassen. Die Übereinstimmung unserer Zahlen mit denen von E. Lecher und E. Hall zeigte, daß unsere Methode ebenso genau ist wie die anderen. Welches die beste Methode ist, läßt sich in Anbetracht der Divergenzen in den Werten für die Thomsonwärmen verschiedener Autoren noch nicht sagen. Mit anderen Materialien, als wir sie benutzten, würde man jedenfalls auch bei unserer Methode Drähte verwenden.

An drei Stellen eines Stabes wurden Thermoelemente angebracht. Mit den zwei äußeren wurde das Temperaturgefälle bestimmt, das mittlere diente zur Feststellung der Joule- und Thomsonwärme. Um einen sicheren Wärmekontakt zwischen Thermoelementen und Stab zu erzielen, wurden drei Stellen in der Mitte und die beiden Enden galvanisch verkupfert und das niedergeschlagene Kupfer mit einer dünnen, gleichmäßigen Schicht Lötzinn überzogen. Man erreicht so ein besseres Festhaften der Kupferringe auf den Stäben, welche ohne diese

1) Dies Verfahren scheint uns etwas exakter, als wenn man unter anderen Bedingungen Joulewärme und Widerstand ermittelt, da sich sonst die Änderung der Korrektur für Wärmeleitung, -strahlung und Temperaturverteilung nicht leicht übersehen läßt.

Maßregel oft leicht abbröckeln. Das Verkupfern und Verzinnen der Stabenden hatte den Zweck, eine bei den Vorversuchen konstatierte scheinbare Abhängigkeit der Joulewärme von der Stromrichtung, die durch nicht gleichmäßig abgeleitete Peltierwärme entsteht, zu beseitigen. An die drei Ringe wurden Thermoelemente aus 0,1 mm dickem Kupfer- und Konstantandraht angelötet. Verkupfern, Anlöten, Bearbeiten mit der Feile und Einspannen erheischten die größte Vorsicht, weil einzelne Substanzen nicht mehr in derselben Reinheit erhältlich waren; insbesondere galt dies von den Eisenoxyd-kristallen.

Der Stab wurde an beiden Enden in Kupferbacken der zu den Thermokraftmessungen verwandten verschieden temperierten Gefäße eingespannt. An die Kupferbacken wurden dicke Kupferdrähte angelötet, durch welche ein Heizstrom durchgeschickt wurde. Die drei Kupfer-Konstantan Thermoelemente waren mit einer Lötstelle auf je einen Kupfering festgelötet, die andere Lötstelle tauchte in Paraffinöl in einem Wasserbad von konstanter gemessener Temperatur.

Die Thermoelemente waren vorher geeicht und E in Eichkurve als $f(t)$ aufgetragen; die Verschiedenheit der Thermoelemente untereinander war stets gering. Es war dE/dT bei $18^\circ = 40,5 \text{ MV.}$, dE/dT bei $94^\circ = 48 \text{ MV.}$ in genügender¹⁾ Übereinstimmung mit den Angaben von Jaeger und Diesselhorst, die bei 18° 39 MV. und bei 100° 45,5 MV. fanden, und von Reichardt, der bei 18° 38,4 MV., bei 94° 43,6 MV., von Berg, der bei 18° 39, bei 94° 45 MV. findet.

Die Messung des Heizstroms erfolgte mit Präzisionsamperemeter von Siemens & Halske, wobei, um die Wirkung der Thermokraft z. B. Kupfer-Silicium zu eliminieren, kommutiert wurde. Zur Zeitbestimmung diente ein Chronometer. Bei fast allen Stäben war nach 20 Sek. Stromdurchgang der stationäre Zustand eingetreten, nur bei Eisen erforderte es etwas mehr Zeit. Der Widerstand wurde durch Abzweigen und Bestimmung der Potentialdifferenz bei Durchfließen eines gemessenen Stromes ermittelt.

Der Heizstrom wurde so gewählt, daß durch die Joule-

1) Konstantanlegierungen sind chemisch nicht exakt definiert.

wärme einerseits das lineare Temperaturgefälle¹⁾ nicht zu wesentlich geändert wurde und keine Unregelmäßigkeit im Schmelzen des Eises eintrat, andererseits aber doch so stark gemacht, daß etwaige kleine Temperaturschwankungen am mittleren Thermo-
element nicht zu sehr ins Gewicht fielen und eine hinreichend genaue Kompensation der Joule- und Thomsonwärme möglich war.

Bei der Wahl der Dimensionen der Stäbe ist verschiedenes zu berücksichtigen. Größere Stablänge bietet den Vorteil, daß die Peltiereffekte an den Stabenden, welche bei Halbleitern oft beträchtlich sind, sich weniger bemerkbar machen; andererseits wird das Temperaturgefälle mit einer Vergrößerung der Stablänge herabgesetzt. Geringe Stablänge und ein großer Querschnitt sind für das Temperaturgefälle auch wieder nicht günstig, weil infolge großer Wärmeleitung ein unregelmäßiges Schmelzen des Eises stattfindet, so daß die Temperatur nur schwer konstant zu halten ist. Bei zu geringem Querschnitt hinwiederum verschwand die produzierte Wärme zu rasch. Daher mußte jeweils ein günstiger Querschnitt ausprobiert werden.

Das Temperaturgefälle mußte auf $\frac{1}{1000}$ konstant gehalten werden. Für Wasserdampf, ca. 100°, gelingt das bei Beobachtung geeigneter Vorsichtsmaßregeln. Schwieriger ist die Aufgabe bei 0°. Hierzu wurde der Kupferklotz, welcher in das Eis tauchte, mit einem Mantel aus dickem Kupferblech, der etwa 1 cm abstand, umgeben. Das Eis wurde in nußgroße Stücke gestoßen und mit reinem Wasser abgewaschen. Das Schmelzwasser von bestimmter Höhe an abgehebert; das Eis hinuntergedrückt. Die Apparate wurden sehr reichlich mit Watte geschützt.

Da ein sehr empfindliches Du Bois-Rubens-Galvanometer erforderlich war, machten sich viele Fehlerquellen bemerkbar, wie magnetische und mechanische Störungen, mangelnde Isolation, Induktionswirkungen beim Messen. Deren Beseitigung ist l. c. beschrieben.

1) Eine Berechnung der maximalen Änderung des Temperaturgefälles durch den Heizstrom ist p. 8 gegeben.

Es konnte nicht beim Stromdurchgang die Temperatur mit Thermoelement bestimmt werden, weil Abzweigungskräfte unvermeidlich waren. Deshalb wurde, wie das auch Lecher tat, ein sehr rasch umschaltender Federunterbrecher gebaut. Die Zeit des Umschaltens hebt sich aus der Messung heraus, da man bei der Joulewärmebestimmung gerade so wie bei der Thomsonwärmebestimmung verfährt. Immerhin ist es nützlich, daß die Zeit kurz ist.

Der Gang eines Versuches war folgender:

Zunächst wird das Temperaturgefälle ohne Heizstrom bestimmt. Hierauf kompensiert man die Thermokraft des mittleren Thermoelementes gerade ab und läßt dann 20 Sekunden lang den Akkumulatorenstrom durch den Stab gehen. Wenn man bei der Stromunterbrechung wieder das mittlere Thermoelement in die Kompensationsanordnung einschaltet, muß es natürlich durch einen Ausschlag des Galvanometers die Erwärmung des Stabes zum Ausdruck bringen. Diese Wärmeentwicklung, die aus Joule- und Thomsonwärme sich zusammensetzt, wurde während der 20 Sekunden, während deren der Heizstrom fließt, abkompensiert. Es mußte jeweils zuerst ausprobiert werden, wieviel Ω zur Kompensation der erzeugten Temperaturerhöhung ungefähr notwendig waren. Es wurde stets ein wenig unterkompensiert, so daß ein ganz kleiner Ausschlag nach links stattfand und dann erst die Skala scheinbar nach rechts wanderte.

Die folgenden Messungen wurden in den meisten Fällen von jedem von uns getrennt durchgeführt. Das + Zeichen bedeutet, der Strom geht von kalt nach warm.

*Eisen.*¹⁾

Die Messungen an Eisen sollten ein Urteil über die Genauigkeit der Methode erlauben. Ein 4 cm langer Eisendraht von 3,34 mm Durchmesser wurde an seinen Enden in Kupferklötzchen eingietet und diese in den Backen der Meßvorrichtung befestigt. In je 15 mm Abstand wurden in der Mitte und zu beiden Seiten in einer kleinen, in den Draht ein-

1) Das Eisen war von Hartmann & Braun als ganz reines Eisen bezogen worden.

gefeilten Rinne drei Thermoelemente angelötet. Das Vergleichswasser hatte $16,5^{\circ}$.

Wir stellen einige der Resultate als Beispiele in den beiden Beobachtungsreihen zusammen:

Strom- richtung	Tempe- ratur Ω	Kompen- sation	Ausschlag nach links in mm	
+	4267	33	0,3	} bei 4,94 Amp.
—	4259,5	24	1,5	
+	4259	33	0,5	
—	4260	24,2	0,5	
+	4261	33	1	
—	4261	24,2	1	
+	4277	65	0,5	} bei 7 Amp.
—	4277	51	0,3	
+	4280	65	0,3	
—	4282	51	0,3	

Bei der Kompensation wurde der Abzweigungswiderstand von 4Ω unverändert gelassen. In der zweiten Reihe der Tabelle steht die Anzahl Ω des Außenwiderstandes, welche dann zur Kompensation der Thermokraft des Thermoelementes nötig war, wenn der Stab das gegebene Temperaturgefälle hatte; in der dritten die weiter hinzugefügte Anzahl Ω , welche der Erwärmung durch den Heizstrom entsprach; in der vierten Reihe steht der ballistische Galvanometerausschlag in Millimeter der Skala.

Die Temperaturerhöhungen der Joulewärmen verhielten sich nahezu wie die Quadrate der Stromstärken, was auf angenähert gleiche Wärmeverluste deutet. Für die Joulewärme ergibt sich aus obigem gleich

$$c \cdot \left(\frac{33 + 24,1}{2 \cdot 429} \right) = c \cdot 0,667 \quad \text{für } 4,94 \text{ Amp.};$$

bzw.

$$c \cdot \frac{58}{433} = c \cdot 1,340 \quad \text{für } 7 \text{ Amp.};$$

also

$$0,667 : 1,340 \text{ nahe } = 4,94^2 : 7^2 \quad \text{oder} \quad 2,02 \text{ nahe } = 1,99.$$

Das besagt: $2,02 : 1,99 = 1,016$ gibt das Verhältnis der Wärmeverluste in beiden Fällen. Demgemäß sind auch die Tempe-

raturerhöhungen für Thomsonwärme nahezu proportional den Stromstärken

$$4,45:6,93 \text{ nahe} = 4,94:7,00 \quad \text{oder} \quad 1,56 \text{ nahe} = 1,42.$$

Nach den Joulewärmen zu urteilen, sollte die erste Zahl 1,45 statt 1,56 sein. Die Thomsonwärmen wachsen also scheinbar etwas rascher wie die Stromstärke. Das liegt z. T. daran, daß bei 7 Amp. das Temperaturgefälle schon merklich durch die Joulewärme erhöht wird und zwar, wie aus unseren Zahlen folgt, für 7 Amp. um etwa 1 Proz., dagegen für 5 Amp. nur um 0,5 Proz. Vor allem aber ist für niedrigere Stromstärken die Thomsonwärme kleiner und weniger genau zu messen. Man muß daher stets das Optimum der Stromstärke aufsuchen. Für diesen Eisenstab waren es etwa 6 Amp.

Der spezifische Widerstand des Drahtes wurde an einem 108,85 cm langen Haardrahte von 0,2 mm Durchmesser bestimmt, welcher aus dem Material des zum Thomsonversuch verwendeten Stabes von Hartmann & Braun in Frankfurt gezogen wurde. Die Dicke dieses Haardrahtes wurde mikroskopisch nachgeprüft. Es ergab sich als spezifischer Widerstand $1,193 \cdot 10^{-6} \Omega$ bei 16°C . Der Temperaturkoeffizient ist 0,0050. Als Mittelwert für die Thomsonwärme bei 48° ergab sich $-2,70 \cdot 10^{-6} \text{ g-cal./sec. pro Coulomb}$. E. Lecher¹⁾ fand für $50^{\circ} = -2,76 \cdot 10^{-6}$, O. Berg²⁾ $= -1,64 \cdot 10^{-6} \text{ g-cal. bei } 50^{\circ}$. Doch scheinen gerade bei Eisen die Werte von Berg mit einer Fehlerquelle (Einfluß der Kühlsubstanzen) behaftet und weniger gut zur Vergleichung geeignet zu sein. E. H. Hall³⁾ hat $2,46 \cdot 10^{-6}$ für 51° gefunden. Battelli hatte früher einen viel größeren Wert $9 \cdot 10^{-6}$ gefunden, der nicht richtig sein dürfte. Unsere Zahlen sprechen für die Richtigkeit der Messungen von Lecher und Hall.

Silicium.

Die vom Strom ohne Temperaturgefälle entwickelte Wärme war von der Stromrichtung unabhängig, und ein Fehler in der

1) E. Lecher, l. c.

2) O. Berg, Ann. d. Phys. 32, p. 477. 1910.

3) E. H. Hall, Proc. Amer. Acad. Arts and Sciences 41. Nr. 2. 1905.

Dauer des Stromdurchgangs machte nichts aus, weil nach 20 Sekunden bereits der stationäre Zustand eingetreten war.

Der Thomseffekt wurde an zwei verschiedenen Stäben und an jedem mehrfach gemessen. Das Material ist dasselbe, an dem K. Schilling¹⁾ den Widerstand bestimmt hat.

Der zweite, genauer untersuchte Stab hatte $4 \times 6 \text{ mm}^2$. Querschnitt und der Abstand des „heißen“ vom „kalten“ Thermoelement war 1,75 cm. Die Temperaturdifferenz an diesen Punkten betrug während der ganzen Versuchszeit $60,4^\circ - 31,7^\circ = 28,7^\circ$. Das mittlere Thermoelement zeigte $45,8^\circ$. Bei 0,25 Amp. war die Joule-Thomsonkompensation 52 bzw. 37 Ω jeweils bei Abzweigung von 4 Ω , bei 0,5 Amp. 217 bzw. 172 Ω . Wir teilen zwei Beobachtungsreihen mit:

+	4262	53	0		} 0,25 Amp.
-	4261	35		1,5	
+	4261,5	52	0,5		
-	4261	36		1,3	
+	4260	52	0,7		
-	4260	37		0,7	
+	4260	52	0,5		
-	4264,8	37		0,5	
+	4267,8	52	1		
-	4267	37		1,2	
-	4260	165		2	} 0,5 Amp.
+		215	1,5		
-		166		6	
+		215	2		
-		170		2,5	
+		217	1		
-	4255	172		1	

Es wurden auch noch Versuche mit 0,125 Amp. angestellt, die deshalb Interesse haben, weil hier die doppelte Thomsonwärme schon so groß wie die Joulewärme ist, die Joulewärme also für die eine Stromrichtung bereits auf die Hälfte durch die negative Thomsonwärme reduziert ist. Also ist bei Silicium der Fall realisierbar, daß ein Strom Kälte statt Wärme erzeugt.

1) J. Koenigsberger u. K. Schilling, l. c.

Bei der Bestimmung des Temperaturgefälles ist die Erhöhung desselben durch die Joulewärme zu berücksichtigen.¹⁾ Der Widerstand wurde bei 50° an demselben Stab nach der Methode p. 24 bestimmt. Aus den Messungen ergibt sich dann μ bei $46^{\circ} = -1,9 \cdot 10^{-4}$ g-cal. pro Coulomb (mit einem Fehler von ± 10 Proz.).

Molybdänsulfid.

Der Querschnitt des Stabes (\perp zur c-Achse) betrug $2,35 \times 9,7$ mm, und der Abstand der beiden äußeren Thermoelemente war 10,7 mm. Das Material war das von O. Reichenheim²⁾ benutzte.

Zunächst wurde ohne Temperaturgefälle im Stabe kontrolliert, ob die Joulewärme scheinbar von der Stromrichtung abhing. Die Schwierigkeiten der Messungen lagen darin, daß wegen des hohen Widerstandes die Joulewärme im Vergleich zur Thomsonwärme sehr groß war.

Bei der Kompensation wurde w konstant gelassen, damit die Empfindlichkeit des Galvanometers die gleiche blieb.

In der ersten Reihe der folgenden Tabelle ist die Stromrichtung, in der zweiten die Anzahl $w_0 \Omega$ angegeben, mit denen die Thermokraft abkompensiert war, bevor der Akkumulatorenstrom durch den Stab geleitet wurde. Die Lötstelle am Stab war auf tieferer Temperatur als die Lötstelle des Thermoelementes, welche in das Paraffinöl tauchte. Die dritte Reihe gibt die Anzahl Ω an, welche zu den in der zweiten Reihe angegebenen als Kompensation der Thermokrafterhöhung infolge des Stromdurchganges hinzukommt. Diese letztere wurde nicht völlig abkompensiert; es fand daher ein Galvanometerausschlag nach links statt, der nun in Millimeter der Skala in der Doppelreihe angegeben ist. Wir teilen nur die letzten 30 Messungen mit, um eine Beurteilung der Genauigkeit zu ermöglichen. Alle diese Versuche wurden von jedem von uns gesondert durchgeführt. Die Stromstärke betrug 0,105 Amp. und w war $0,2 \Omega$.

1) Diese Einzelheiten sind in der Dissertation noch nicht berücksichtigt.

2) O. Reichenheim, l. c.

	w_0	Kompen- sation	mm	
+	5390	2500	0	
+	5440	2500	0	
—	5420	2500		0,5
—	5470	2500		0,8
+	5470	2500	0,3	
+	5520	2500	0,2	
—	5530	2500		0,5
—	5530	2500		0,8
+	5580	2500	0,5	
+	5600	2500	0,5	
—	5610	2500		0,6
—	5700	2500		1
+	5910	2700	2	
+	5910	2700	2,5	
—	5910	2700		2
—	5930	2700		2,5
—	5930	2900		0,5
—	6020	2900		1
+	6060	2900	1	
+	6060	2900	1,5	
+	6060	3000	0,6	
+	6100	3000	1	
—	6100	3000		1,8
—	6110	3000		2
+	6110	3000	1,5	
+	6150	3000	2	
+	6210	3200	1,2	
+	6210	3200	0,7	
—	6240	3200		2
—	6240	3200		1,8

Vergleicht man die Ausschläge in den einzelnen Gruppen miteinander, so findet man für die mit — bezeichnete Stromrichtung im Durchschnitt einen kaum um einige Zehntel Millimeter größeren Ausschlag. Entsprechend den wachsenden w_0 -Werten muß natürlich auch der Galvanometerausschlag in den einzelnen Gruppen von Versuch zu Versuch wachsen, so-

lange die Kompensation mit demselben Widerstand geschah. Bei anderen Messungen bekamen wir für die + Stromrichtung im Mittel einen größeren Ausschlag; kombiniert man alle, so ergibt sich, daß der Ausschlag von der Stromrichtung unabhängig ist.

Bei der Bestimmung der Thomsonwärme war $w = 4$ und die Stromstärke 0,108 Amp. und unabhängig von der Stromrichtung. Dies wurde noch besonders kontrolliert, weil die Thermokraft des Stabes die Stromstärke beeinflussen könnte. In der ersten Reihe der folgenden Tabelle ist die Stromrichtung, in der zweiten die Temperatur vor Schließen des Heizstromes, in der dritten die Kompensation enthalten, welche wegen der Vergrößerung der Thermokraft des mittleren Thermoelementes infolge der Wärmeentwicklung im Stabe nötig war. Die Kompensation geschah, wie bemerkt, nicht vollständig; die letzte Doppelreihe gibt den Ausschlag des Galvanometers nach links. Mitgeteilt sind bloß die letzten 24 Messungen; alle anderen hatten das gleiche Resultat: Wenn der Strom vom kalten zum warmen Stabende fließt, wird mehr Wärme in einem Volumelement des Stabes produziert als bei umgekehrter Stromrichtung; die spezifische Wärme der Elektrizität für Molybdänsulfid ist daher negativ.

+	3920	34	1,75		—	3842	33		0,5
—	3907	34		0,75	+	3838	33	1	
+	3903	34	1		—	3836	33		0,2
—	3901	34		0,5	—	3835	33		0,4
+	3895	34	2		+	3834	33	1,5	
—	3891	34		0,2	—	3832	33		0,3
+	3888	34	1		+	3831	33	1	
—	3884	34		0,5	—	3831	33		0,1
+	3876	34	1		+	3830	33	1	
—	3870	34		0,5					
+	3863	34	1,5						
—	3857	34		0,3					
+	3850	34	0,8						
—	3847	34		0					
+	3844	34	0,5						

Die Temperatur des Stabes an der Stelle des mittleren Thermoelementes stieg im Verlauf der Versuche von 4:3920

bis $4:3830 \, \Omega$ infolge der häufigen Erwärmung durch den Strom. Es mußte daher der Ausschlag immer mehr abnehmen, solange die Joulewärme mit derselben Ohmzahl kompensiert wurde; als ich dann statt 34 nur 33 Ω zur Kompensation verwendete, war der Ausschlag natürlich wieder größer. Im Mittel ist der Ausschlag für die + Stromrichtung 1,14 mm, für die entgegengesetzte 0,35 mm. Der doppelten Thomsonwärme entspricht daher ein Ausschlag von $1,14 - 0,35 = 0,79$ mm; es handelte sich nun darum, diesen Ausschlag in Grammkalorien umzurechnen. Hierzu war notwendig, zu wissen, wieviel Ohm Kompensation einem Millimeter Ausschlag entsprechen. Wir kompensierten daher bei Temperaturgefälle die durch den Strom entwickelte Wärme nicht völlig ab und erhielten bei + Stromrichtung für Ω 36, 34, 32 Kompensation im Mittel 1,5, 3,7 und 7,5 mm Ausschlag. Bei kleinen Ausschlägen wird man daher etwa setzen dürfen $1 \text{ mm} = 1 \, \Omega$. Demnach wäre die Kompensation der Thomsonwärme 0,4 Ω . Die Bestimmung des Temperaturgefälles und der Joulewärme aus dem Widerstand bei 50° bot keine Schwierigkeiten. Als Mittel ergab sich bei 50° die Thomsonwärme

$$\mu = - 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ g-cal. pro Coulomb}$$

(mit einem Fehler von etwa ± 20 Proz.).

*Graphit.*¹⁾

Recht schwierig war hier die Bestimmung der Thomsonwärme, weil diese klein ist, der Widerstand und damit die Joulewärme aber groß. Die ausführlichen Messungsreihen, die wir jeder in gesonderten Beobachtungen feststellten, sind l. c. publiziert.²⁾ Sie erlauben die Thomsonwärme

$$\mu = - 1 \cdot 10^{-6} \text{ g-cal. pro Coulomb}$$

(mit einem Fehler von etwa ± 70 Proz.) anzugeben. Die Größenordnung ist zuverlässig richtig; der absolute Wert unsicher.

An *Eisenglanz* (Fe_2O_3) gelangen trotz vieler zeitraubender Versuche die Bestimmungen nicht. Von vielen Stäben erwies

1) Das Material ist p. 2 eingehender besprochen.

2) Vgl. J. Weiss, Inaug.-Diss. Freiburg 1910.

sich nur einer als genügend homogen. Nur an einer Stelle dieses Stabes gelang es, die von ungleichem Abfließen der offenbar sehr großen Peltierwärmen herrührende Verschiedenheit der Joulewärme bei Stromumkehr zu beseitigen. Daher schienen uns an diesem Material die Versuche zu unsicher. Die Thomsonwärme des Eisenglanz hat aber jedenfalls einen negativen Wert.

Thermokräfte.

Die Bestimmung der Thermokräfte schlechter Elektrizitätsleiter, von denen nur kurze Stücke erhältlich sind, bereitet große Schwierigkeiten. Man hat früher angenommen, daß es genüge, die beiden Enden, in Kupferbacken eingespannt, mit schmelzendem Eis oder Dampf des siedenden Wassers in Berührung zu bringen, um definierte Temperaturen zu haben. Unsere Versuche zeigten, daß in solchen Fällen erhebliche Temperatursprünge von 10—20° eintreten. Es bereitet die *größten Schwierigkeiten*¹⁾, *wirklich einwandfrei die Temperatur der Löt- bzw. Berührungsstelle zu ermitteln*. Häufig tritt gerade in der Abzweigungs- oder Berührungsstelle, also im Sitz der thermoelektrischen Kraft selbst ein Temperatursprung ein. Diese Fehler sind zum Teil viel größer als die durch verschiedene Reinheit des Materials bedingten Unterschiede. Die früheren Messungen haben daher fast stets viel zu kleine Thermokräfte ergeben. Wir haben schließlich zwei Methoden angewandt, von denen die eine nur einen zu hohen, die andere einen zu niedrigen Wert für die Temperaturgefälle ergeben konnte, und nach einer dritten Methode, die angenähert die Temperatur richtig ergab, kontrolliert. Daher können wir angeben, wie groß innerhalb bestimmter Grenzen die Thermokräfte der Materialien wirklich sind. Das ist für die Prüfung der Theorie wesentlich. Eine große absolute Genauigkeit ist nicht notwendig, wenn nur die Zahlen frei von systematischen Fehlern sind.

1) Auf den Einfluß der Wärmeleitfähigkeit hat auch schon H. Abt hingewiesen (Ann. d. Phys. 2. p. 286. 1900), der zahlreiche Thermokraftbestimmungen an Erzen vorgenommen hat. Die Auswahl des Materials, die wesentlich ist, hat der Verfasser nicht besonders diskutiert. Nach unseren Erfahrungen ist es erforderlich, Material auszusuchen, das die größte elektrische Leitfähigkeit besitzt und daher am reinsten ist.

Die Stäbe hatten zum Teil nur einige Millimeter Länge und waren von unregelmäßiger Form. Sie wurden in Kupferbacken geklemmt und von oben mit einer Schraube angepreßt.

Erste Methode. Zunächst wurden aus 0,1 mm dickem Kupfer- und Konstantandraht Thermoelemente verfertigt und die Lötstellen jedes Elementes in ein aufgespaltenes Glimmerblättchen geschoben. Diese wurden hierauf zwischen den Stab und die Schraube geklemmt, so daß die Lötstellen der Thermoelemente vom Stab und der Schraube durch eine dünne Schicht Glimmer isoliert waren.

+ - Vorzeichen bedeutet, daß der Strom an der warmen Lötstelle vom untersuchten Stab zum Kupfer fließt. Die elektromotorischen Kräfte sind in 10^{-6} Volt, also MV. angegeben.

Der Kürze halber werden hier immer nur die Mittelwerte aus einer Reihe von Beobachtungen angegeben. Bei jeder Messung wurde mit Hilfe eines empfindlichen Quadrantelektrometers geprüft, ob nicht etwa schon ohne Temperaturgefälle eine elektromotorische Kraft vorhanden war, welche z. B. von chemisch einwirkenden Oberflächenschichten herrühren konnte. Eine solche Polarisierung trat nirgends in Erscheinung.

Ein Teil der Stäbe wurde von der Firma Voigt & Hochgesang in Göttingen geschnitten, andere hier hergestellt.

1. Eisensulfid || Achse.

Dimensionen $19 \times 2 \times 3$ mm; Temperaturdifferenz der Lötstellen $62,2^\circ$;
Thermokraft pro Grad $-28,8$ MV.

2. Manganoxydhydrat.

Dimensionen $28 \times 2 \times 6,5$ mm; Temperaturdifferenz $56,2^\circ$;
Thermokraft pro Grad $+265$ MV.

3. Eisentitanoxyd.

Dimensionen $13 \times 5 \times 2$ mm; Temperaturdifferenz $56,2^\circ$;
Thermokraft pro Grad -155 MV.

4. Eisendisulfid.

Dimensionen $10 \times 2 \times 3$ mm; Temperaturdifferenz $36,7^\circ$;
Thermokraft pro Grad $+300$ MV.

5. Eisenoxyduloxyd.

Unregelmäßiges Stück, etwa $12 \times 4 \times 4$ mm; Temperaturdifferenz $52,6^\circ$;
Thermokraft pro Grad $+83$ MV.

6. Eisenoxyd \perp Achse.Dimensionen $10 \times 3 \times 3$ mm; Temperaturdifferenz $61,8^\circ$;

Thermokraft pro Grad 570 MV.

Für eine zweite Meßreihe wurde eine Rinne in jeden Kupferbacken an der Stelle gefeilt, wo der Stab aufzuliegen kam, und dort ein Stück des 0,2 mm dicken Konstantandrahtes eingelötet. An das andere Ende des Konstantandrahtes wurde gleichdicker Kupferdraht gelötet und dieses Ende wieder in ein mit Paraffinöl gefülltes Reagenzglas gesteckt. Letzteres befand sich in einem mit Wasser gefüllten Becherglas. Die erste Lötstelle war gebildet durch die Kupferbacken und den daran angelöteten dicken Kupferdraht. Im folgenden wurde also die Temperaturdifferenz der Lötstellen gegen das Vergleichswasser gemessen, dessen Temperatur im Mittel 14° betrug. So konnte die Temperatur der Lötstellen selber bestimmt werden, wogegen bei der ersten Versuchsreihe bloß die Temperaturdifferenzen der Lötstellen gegeneinander gemessen wurden.

1. Silicium, künstlich dargestellt, rein.

Dimensionen $20 \times 2 \times 3$ mm.Temperatur der kalten Lötstelle $21,5^\circ$ Temperatur der heißen Lötstelle $94,5^\circ$ Thermokraft pro Grad $\frac{dE}{dT} = - 478 \cdot 10^{-6}$ V.

2. Eisenoxyd.

Temperatur der kalten Lötstelle $18,5^\circ$ Temperatur der heißen Lötstelle $97,7^\circ$ $\frac{dE}{dT} = + 479$ MV.

3. Molybdänsulfid.

Temperatur der kalten Lötstelle $19,2^\circ$ Temperatur der heißen Lötstelle $97,7^\circ$ $\frac{dE}{dT} = + 730$ MV.

4. Eisensulfid.

Temperatur der kalten Lötstelle $19,2^\circ$ Temperatur der heißen Lötstelle $97,7^\circ$ $\frac{dE}{dT} = - 23,4$ MV.

5. Manganoxyd || Achse.

Temperatur der kalten Lötstelle 18,2°

Temperatur der heißen Lötstelle 97,7°

$$\frac{dE}{dT} = + 193 \text{ MV.}$$

6. Eisendisulfid.

Temperatur der kalten Lötstelle 21,6°

Temperatur der heißen Lötstelle 96,7°

$$\frac{dE}{dT} = + 134 \text{ MV.}$$

7. Eisentitanoxyd.

Temperatur der kalten Lötstelle 19,9°

Temperatur der heißen Lötstelle 97,5°

$$\frac{dE}{dT} = - 127 \text{ MV.}$$

8. Eisenoxyduloxyd.

Temperatur der kalten Lötstelle 18,8°

Temperatur der heißen Lötstelle 96°

$$\frac{dE}{dT} = + 55,2 \text{ MV.}$$

9. Graphit ⊥ zur Ebene der Spaltbarkeit.

Dimensionen 20 × 10 × 4 mm.

Temperatur der kalten Lötstelle 32,7°

Temperatur der heißen Lötstelle 92,2°

$$\frac{dE}{dT} = + 5,4 \text{ MV.}$$

Graphit || der Spaltbarkeit geschnitten zeigte angenähert dieselbe Thermokraft.

Man bemerkt, daß außer bei Eisenoxyduloxyd und Eisendisulfid diesmal überall eine größere Thermokraft des Stabes gemessen wurde. Bei Eisenoxyduloxyd blieb sie die gleiche, bei Eisendisulfid ist sie gesunken. Dies rührt von der Einspannung des sehr kurzen und dicken Stabes her, welche bei der zweiten Messung vermutlich nicht so gut war wie bei der ersten. Die Thermokraft des Eisendisulfidstabes dürfte etwas größer, das Temperaturintervall etwas kleiner gewesen sein, als gemessen wurde, so daß pro Grad eine etwas größere Thermokraft anzunehmen ist als $1,34 \cdot 10^{-4}$.

Als dritte Methode wurde folgendes verwandt: Der Stab wurde an beiden verkupferten Enden eingespannt. In der freien Stablänge wurden kurze Kupferringe elektrolytisch niedergeschlagen und an diese Kupfer-Konstantan-Thermoelemente angelötet, die so zur Bestimmung von Temperatur und Thermokraft dienten. Immerhin dürfte auch hier ein geringer Temperatursprung an der Berührungsstelle Kupfer-Silicium nicht ausgeschlossen sein.

Silicium.

Hier seien nur die Mittel der Messungsergebnisse angegeben:

1. Temperaturdifferenz $64,6^{\circ} - 53,5^{\circ} = 11,1^{\circ}$,
Thermokraft pro Grad $5,84 \cdot 10^{-4}$.
2. Temperaturdifferenz $53,2^{\circ} - 42^{\circ} = 11,3^{\circ}$,
Thermokraft pro Grad $5,2 \cdot 10^{-4}$.
3. Temperaturdifferenz $55,4^{\circ} - 43,5^{\circ} = 11,9^{\circ}$,
Thermokraft pro Grad $5,3 \cdot 10^{-4}$.
Temperaturdifferenz $66,7^{\circ} - 55,4^{\circ} = 11,3^{\circ}$,
Thermokraft pro Grad $5,64 \cdot 10^{-4}$.
4. Temperaturdifferenz $43,1^{\circ} - 32,5^{\circ} = 10,6^{\circ}$,
Thermokraft pro Grad $5,24 \cdot 10^{-4}$.
Temperaturdifferenz $53^{\circ} - 43,1^{\circ} = 9,9^{\circ}$,
Thermokraft pro Grad $5,61 \cdot 10^{-4}$.

Zwischen einer Versuchsreihe brach anlässlich der Auswechslung feucht gewordener Watte das mittlere Thermoelement ab. Nach der Reparatur wurde der Stab umgekehrt eingespannt. Es wäre nun nach den drei ersten Versuchsreihen zu erwarten gewesen, daß für das Temperaturintervall von 53 bis 43° der Wert $5,2 \cdot 10^{-4}$ erhalten würde und für das Intervall von 43 bis 32° ein entsprechend kleineres dE/dT . Dies war jedoch bei der vierten Reihe nicht der Fall, sondern es ergaben sich wieder die Werte $5,6 \cdot 10^{-4}$ und $5,2 \cdot 10^{-4}$. Auf diese Weise ließen sich die Thermokräfte demnach auch nicht ganz sicher bestimmen; Schuld daran mag sein, daß die Watte feucht wurde, sobald der eine Zinkkasten mit Eis gefüllt war. Auch Materialverschiedenheiten im Stab selbst mögen etwas mitwirken, hauptsächlich aber wohl der oben erwähnte Temperatursprung.

Graphit.

Die Temperaturen der drei Lötstellen waren 73° , $63,9^{\circ}$, $53,4^{\circ}$. Pro Grad hat man im heißen Intervall $9,81 \cdot 10^{-6}$ V., im kalten $10,88 \cdot 10^{-6}$ V., in beiden zusammen $10,31 \cdot 10^{-6}$ V.

Molybdänsulfid.

Temperatur der mittleren Lötstelle $56,9^{\circ}$

Temperatur der kalten Lötstelle $45,6^{\circ}$

Thermokraft pro Grad $7,8 \cdot 10^{-4}$.

Temperatur der heißen Lötstelle $67,8^{\circ}$

Temperatur der mittleren Lötstelle 57°

Thermokraft pro Grad $7,69 \cdot 10^{-4}$.

Eisenoxyd.

Temperatur der kalten Lötstelle $23,7^{\circ}$

Temperatur der mittleren Lötstelle $53,8^{\circ}$

Thermokraft pro Grad im Mittel $3,217 \cdot 10^{-4}$.

Temperatur der mittleren Lötstelle $53,8^{\circ}$

Temperatur der heißen Lötstelle 78°

Thermokraft pro Grad $3,26 \cdot 10^{-4}$.

Fassen wir alle Werte unter Berücksichtigung der Fehlerquellen zusammen, so erhalten wir folgende Mittelwerte für die Thermokräfte bei 50° in MV.:

Molybdänsulfid	$+ 770 \cdot 10^{-6}$ V. (± 3 Proz.)
Eisenoxyd	$+ 500 \cdot 10^{-6}$ „ (± 10 „)
Manganoxydhydrat . .	$+ 200 \cdot 10^{-6}$ „ (± 10 „)
Eisendisulfid	$+ 200 \cdot 10^{-6}$ „ (± 50 „)
Eisenoxyduloxyd . . .	$+ 60 \cdot 10^{-6}$ „ (± 15 „)
Graphit	$+ 54$ bis $10 \cdot 10^{-6}$ V. ?
Eisensulfid	$- 26 \cdot 10^{-6}$ V. (± 10 „)
Eisentitanoxyd	$- 140 \cdot 10^{-6}$ „ (± 10 „)
Silicium rein	$- 530 \cdot 10^{-6}$ „ (± 3 „)
Silicium (verunreinigt) bis	$- 700 \cdot 10^{-6}$ „

Vergleichen wir diese Werte mit denen anderer Autoren. H. Bäckström¹⁾ fand an Eisenoxyd $\parallel c$ 288 MV., $\perp c$ 314 MV. Wir haben auseinandergesetzt, warum die früheren Messungen zu niedrige Werte ergeben mußten. Der Größenordnung nach ist die Übereinstimmung da. Über Silicium liegen Beobach-

1) H. Bäckström, Kgl. Vetensk. Ak. Verh. Stockholm p. 553. 1888.

tungen von F. G. Wick¹⁾ vor, die in Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen ganz gut zu unseren Zahlen stimmen, dE/dt bei 50 = etwa 400 MV. Der Gang von dE/dt ist aus den Messungen von Wick kaum einwandsfrei zu entnehmen; denn es wird direkt nur E , die Thermokraft zwischen einer Lötstelle von 0° und einer mit variabler Temperatur gemessen. Die Kurve verläuft nahezu geradlinig, und der zweite Differentialquotient ist daher recht unsicher. Wenn er richtig wäre, würde die thermodynamische Beziehung

$$\frac{d^2 E}{dt} = \frac{1}{T} (\mu_1 - \mu_2)$$

für die Thomsonwärmen, μ_1 von Kupfer und μ_2 von Silicium nicht gelten. Eine theoretische und experimentelle Prüfung der thermodynamischen Beziehungen zwischen Thermokräften, Peltierwärmen und Thomsonwärmen von Halbleitern wird jetzt hier vorgenommen werden.

Thermokraft Zinn-Konstantan in der Nähe des Schmelzpunktes von Zinn.

Die Thermokraft Zinn-Konstantan hat schon P. Czermak²⁾ für festes und flüssiges Zinn bestimmt, und aus dem Verlauf der Kurve für E gefolgert, daß e am Schmelzpunkt keinen Sprung erleidet. Wegen des theoretischen Interesses, das diese Frage bietet, untersuchten wir, ob auch bei direkter Messung von e kein Sprung auftritt. Wir sind zu einem anderen Resultat gekommen.³⁾

Chemisch reines Zinn von Merck in Darmstadt wurde in ein 20 cm langes, 5 mm weites Glasrohr gefüllt und dieses in einem elektrischen Ofen erwärmt. An den Enden des Rohres tauchte je ein Konstantandraht von 0,2 mm Durchmesser in das Zinn; diese Drähte sollten als Vergleichsmetall dienen. Außen an jedes Rohrende, welches nach oben 1 cm aufgebogen und offen war, war mit Calciumcarbonat-Wasser-

1) F. G. Wick, Phys. Rev. 25. p. 382. 1907.

2) P. Czermak, Ann. d. Phys. 26. p. 523. 1908.

3) Wir möchten übrigens bemerken, daß es geeigneter wäre, statt Zinn-Konstantan Zinn-Eisen zu untersuchen. Letzteres Metall wird von flüssigem Zinn bis 300° praktisch auch nicht angegriffen und ein etwaiger Sprung würde besser hervortreten.

glas die eine Lötstelle von je einem Thermoelemente aus 0,2 mm Konstantan- und Eisendrähten angekittet, die exakt bis 270° geeicht worden waren und hierauf Glas und Drähte mit Asbest eingehüllt. Die zweiten Lötstellen der Thermoelemente hatten die Temperatur eines „Vergleichswasserbades“. Danach konnten die Messungen am Zinn vorgenommen werden. Die Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen wurde durch geeignetes Verschieben in dem nicht abgeschlossenen ungleich temperierten elektrischen Ofen erreicht. Im folgenden Beispiel sind die Temperaturdifferenzen durch die abgelesenen Widerstände ausgedrückt.

	Intervall unterhalb des Schmelzpunktes 209,2—224,7°;
	Temperatur des heißen Stabendes 807,5; 808; 808;
	Thermokraftkompensation 54,1; 53,6; 53,1; 52,5; 52,1;
	Temperatur des kalten Stabendes 742,5; 744; 745;
woraus	$dE/dT = 50,3 \text{ MV.}$
	Intervall oberhalb des Schmelzpunktes 244—265°;
	Temperatur des kalten Stabendes 889,4; 888; 887;
	Thermokraftkompensation 87,4; 86,8; 86,3; 85,8; 85,2;
	Temperatur des heißen Stabendes 976; 976,3; 974;
woraus	$dE/dT = 59,2 \text{ MV.}$
	Intervall unterhalb des Schmelzpunktes 204,7—219,4°;
	Temperatur des heißen Stabendes 784,7; 786;
	Thermokraftkompensation 51,65; 51,5; 51,4;
	Temperatur des kalten Stabendes 725,7; 726,6;
woraus	$dE/dT = 50,4 \text{ MV.}$

Aus derartigen Messungen ergab sich, daß in Intervallen unterhalb des Schmelzpunktes (Mitteltemperatur 217 und 214°) $dE/dT = 50,4 \text{ MV.}$, oberhalb des Schmelzpunktes (Mitteltemperatur 255 und 240°) $dE/dT = 59,0 \text{ MV.}$ war. Der Schmelzpunkt liegt bei 223°. Vergleichen wir damit die Werte von Jaeger und Diesselhorst¹⁾, so würde die Extrapolation 53,5 für 217° und 57,3 für 255° ergeben, falls das Zinn fest bliebe.

Die Zahlen von Reichardt und von Noll²⁾, die aus Messungen bis 200° folgen, ergeben $e = 48,0 \text{ MV.}$ für 210° und 50,2 MV. für 255° als extrapolierte Werte für festes Zinn.

1) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, *Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt* 3. p. 269. 1900.

2) Vgl. K. Baedeker, *l. c.* p. 66.

Unsere absoluten Werte liegen zwischen den Zahlen von Reichardt und von Noll und von Jaeger und Diesselhorst. Aber der Unterschied zwischen dE/dT im festen und flüssigen Zustand ist größer als dem Temperaturkoeffizienten des festen Zinn entsprechen würde und ist vermutlich durch einen allerdings kleinen Sprung zu erklären, den wir auf etwa 5,0 MV. schätzen.

Zu erwähnen ist, daß frühere Beobachter, z. B. Obermeyer, Campbell gefunden haben, daß die E -Kurve am Schmelzpunkt, z. B. von Woodscher Legierung, unstetige Tangentenrichtung zeigt, daß also dE/dT einen Sprung hat. Andererseits weisen die Messungen von P. Czermak über Thermokräfte und Peltierwärmen von Zinn, Cadmium, Blei darauf hin, daß der Sprung der Thermokraft jedenfalls nicht groß ist. Durch das Vorhandensein einer Peltierwärme beim Übergang des Stromes vom festen zum flüssigen Metall könnte er, wie wir glauben, am sichersten nachgewiesen werden. Den Theorien von Baedeker und Krüger, welche zur Erklärung der thermoelektrischen Erscheinungen den Elektronendruck heranziehen, würde ein Sprung der Thermokraft nicht widersprechen. Er würde nur zeigen, daß Kontaktpotentialdifferenz zwischen festem und flüssigem Metall vorhanden ist.

Wärmeleitfähigkeit der Halbleiter.

Über die Wärmeleitfähigkeit der sogenannten Halbleiter, der zwischen Metallen und Metalloiden stehenden Elemente, der Metalloxyde, -sulfide, liegen sehr spärliche Messungen vor.

Meist wurden nur gepreßte Pulver untersucht, die hundertfach kleinere Werte geben. Die im folgenden angegebene Untersuchung hat z. T. zu überraschenden Ergebnissen geführt, so zu dem, daß *Graphit* (\perp Achse) eine bessere Wärmeleitfähigkeit als *Eisen* und *Aluminium*¹⁾ besitzt und dem *Gold* fast gleichkommt.

1) Man kann sich von der Richtigkeit dieser Tatsache qualitativ nach Analogie des bekannten Versuches mit Neusilber- und Silberlöffel überzeugen. Einen kleinen Graphitstab parallel zur Blätterrichtung kann man z. B. beim Löten auf Kupferring nicht in der Hand halten, einen gleich dimensionierten Eisenstab wohl.

Die Materialien sind die früher untersuchten. Erhebliche Schwierigkeit machten wieder die kurzen Dimensionen der Stäbe und ihr großes Wärmeleitungsvermögen.

Die Methode des elektrisch geheizten Körpers (nach Kohlrausch) wurde versucht. Mehrere Molybdänsulfidstäbe gaben aber kein befriedigendes Resultat. Es dürfte dies daran liegen, daß bei diesen Substanzen die Wärmeausstrahlung neben der Wärmeleitung trotz reichlichen Watteschutzes nicht mehr zu vernachlässigen ist; sogar bei einem Siliciumstab von quadratischem Querschnitt versagte die Methode; das Temperaturgefälle an den Stabenden war viel zu groß, in der Mitte zu klein, als es bei reiner Wärmeableitung im Stab hätte sein dürfen; außerdem waren die Stäbe für dieses Verfahren wohl zu kurz. Die Methode der geteilten Platte von W. Voigt gibt nur für bedeutend schlechtere Leiter befriedigende Resultate, weil man keine geeignete gut leitende Substanz als Kittmittel finden kann. Der eine von uns hat schließlich deshalb eine *neue in seiner Dissertation eingehender beschriebene Methode* angewandt, die angenäherte aber vor allem von systematischen Fehlern freie Resultate gibt. Zwei Stäbe, welche verglichen werden sollen, werden mit ihren Enden aneinander gelötet und mit Hilfe der alten Apparatur in diesem Doppelstab ein Temperaturgefälle erzeugt. Der Wärmewiderstand zwischen zwei Querschnitten in jedem Stab wäre bei Fehlen äußerer Wärmeableitung im stationären Zustand proportional den Temperaturdifferenzen, wie in einem geschlossenen elektrischen Stromkreis der Widerstand zwischen zwei Querschnitten der Leitung proportional der Spannung zwischen den Querschnitten ist.

Eisenoxyd I-Silicium.

Der Eisenglanzstab (\perp zur Achse) hatte einen Querschnitt von $3 \times 5 \text{ mm}^2$; nur an den Enden war er ein Stück von 2,5 mm Länge weit verkupfert, so daß von dem 2 cm langen Stab 1,5 cm frei blieben. Der in Rechnung zu setzende Abstand war 1,7 cm. Die beiden Thermoelemente waren auf den Kupferüberzügen der Stabenden angelötet und zwar mehr der Stabmitte zu, vielleicht 1 mm vom Rande des Kupfers entfernt. Der Siliciumstab war neu, etwa 4 cm lang und $4 \times 6 \text{ mm}$ breit. In je 7 mm Abstand rechts und links von der Stabmitte

saßen 2 mm breite Kupferringe, auf welchen die Thermoelemente angelötet waren; zwischen den Ringen blieb also ein Stück von 1,2 cm Länge frei, der in Rechnung zu setzende Abstand war 1,4 cm. Der Siliciumstab wurde in den Eisbehälter, der Eisenoxydstab in den Dampfkasten eingeklemmt.

Die Thermoelemente am Siliciumstab zeigten eine Temperaturdifferenz von $-1,97^{\circ}$ bzw. $-6,08^{\circ}$... gegen das Vergleichswasser, welches $14,7^{\circ}$ hatte.

Am Eisenoxydstab hingegen maß ich $15,2^{\circ}$ und $62,2^{\circ}$. Daher ist das Verhältnis der spezifischen Wärmeleitfähigkeiten von Silicium zu Eisenoxyd $= \frac{(T_2 - T_1) \cdot q}{l} = \frac{47 \cdot 0,15}{1,7} : \frac{4,11 \cdot 0,24}{1,4}$, d. h. Silicium leitet bei 15° etwa 5,75 mal so gut die Wärme wie Eisenoxyd. Um die entsprechenden elektrischen Leitfähigkeiten angenähert zu erhalten, sandte ich ohne Temperaturgefälle einen Strom von etwa 0,01 Amp. hindurch und kompensierte die Spannungen an den Thermodrähten ab; ich fand $5,41 \cdot 10^{-3}$ V. bei Silicium; bzw. $3,35 \cdot 10^{-1}$ V. bei Eisenoxyd bei einer Temperatur von nahezu 0° . Hieraus ergibt sich angenähert für den Siliciumstab $9,3 \cdot 10^{-2}$ und für den Eisenoxydstab $3,0 \Omega$ spezifischer elektrischer Widerstand bei 0° . Wie man sieht, stimmen diese Werte, die übrigens nicht so genau sind, mit den Beobachtungen von K. Schilling, der $9,4 \cdot 10^{-2}$ am Silicium fand, und einigermaßen mit dem Wert für Eisenglanz, den O. Reichenheim zu 0,68 bestimmte. Die Kompensationsmethode eignet sich eben wegen der unsicheren Längenbestimmung weniger gut als die früheren Methoden.

Graphit-Silicium.

Zur Bestimmung des Verhältnisses der Wärmeleitungsvermögen stellte ich ein stationäres Temperaturgefälle her, wobei die Thermoelemente des Siliciumstabes $56,7^{\circ}$ bzw. $66,5^{\circ}$ und diejenigen des Graphitstabes $42,7^{\circ}$ bzw. $40,8^{\circ}$ zeigten. Darauf drehte ich den Siliciumgraphitstab um und maß am Siliciumstab $24,3^{\circ}$ bzw. 17° und am Graphitstab $45,5^{\circ}$ bzw. 43° . Die Wärmewiderstände vom Silicium- und Graphitstab bei den höheren Temperaturen verhalten sich wie 9,8:2,5, bei den tieferen wie 7,3:1, im Mittel also wie 3,88:1. Dividiert man durch die Länge und multipliziert mit dem Stabquer-

schnitt, so erhält man als Verhältnis der spezifischen Wärmeleitvermögen von Graphit und Silicium bei 40° den Wert 4,53.

Eisenoxyd-Eisenoxyd.

Es war natürlich wegen der schlechten Wärmeleitung von Wert, sich ein Urteil zu bilden über die äußeren Wärmeverluste. Hierzu benutzte ich zwei Eisenoxydstäbe, da sie bei diesen sich besonders bemerkbar machen mußten. An den bereits beschriebenen, mit I. bezeichneten Eisenoxydstab lötete ich einen zweiten Stab an, welcher denselben Querschnitt und gleiche Länge wie der erste besaß. Die zwei Thermoelemente waren auf Kupferringen angelötet, die von den Kupferkappen am Stabende etwas entfernt und je 1,6 mm breit waren. Von Mitte zu Mitte der beiden Kupferringe auf II maß ich 9,2 mm, der Abstand der Thermoelemente auf I betrug bei diesem Versuch 18 mm. Die Stäbe waren aus demselben Kristall geschnitten und in fast gleicher Weise der Länge nach von einem Sprung durchsetzt.

Bei der ersten Einspannung maß ich an Stab II $23,9^{\circ}$ bzw. $8,6^{\circ}$, am Stab I $64,3^{\circ}$ bzw. $33,4^{\circ}$. Hierauf spannte ich umgekehrt ein und fand am Stab I $36,2^{\circ}$ bzw. $4,5^{\circ}$ und an II $62,5^{\circ}$ bzw. $46,2^{\circ}$. Die Wärmewiderstände bei den höheren Temperaturintervallen und ebenso bei den niederen verhalten sich in der Tat nahezu wie die betreffenden Längen $\left(\frac{16,3}{31,7} \frac{15,3}{30,9} \frac{9,2}{18} \right)$; auch sieht man, daß das höhere Temperaturintervall wegen der äußeren Wärmeverluste etwas größer ist, als es ohne diese Verluste sein würde. Jedenfalls zeigt dies, daß die Temperaturunterschiede keinen erheblichen Einfluß auf die äußere Wärmeleitung haben. Analog gab die Vergleichung von Eisenglanz II mit Silicium als Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten 5,15. Früher wurde 5,75 gefunden; das Mittel 5,5 dürfte das richtige Verhältnis sein.

Graphit-Eisen.

Um die Wärmeleitvermögen in absolutem Maß angeben zu können, war es nötig, sie mit einer Substanz von bekanntem Wärmeleitungsvermögen zu vergleichen. Als Normalsubstanz wurde der Eisenstab, welcher bereits zur Thomsonmessung gedient hatte, gewählt. Ein etwa 2 cm langes Stück wurde

abgeschnitten und in genau 1 cm Abstand voneinander zwei Thermoelemente angelötet. Der neu hergestellte Graphitstab hatte $3,2 \times 3,88 \text{ mm}^2$ Querschnitt und etwa 3 cm Länge. Die Thermoelemente hatten 1,5 cm Abstand voneinander. Am Graphitstab maß die Temperatur $12,6^\circ$ und $9,25^\circ$, am Eisen $38,1^\circ$ und $21,6^\circ$. Man findet hieraus, daß Graphit bei 20° etwa 5,7 mal so gut die Wärme leitet wie der Eisenstab.

Eisen-Silicium.

Zur Kontrolle wurde noch Eisen mit Silicium verglichen. An dem bereits unter 1. beschriebenen Siliciumstab wurden $35,3^\circ$ und $31,2^\circ$, am Eisen $19,2^\circ$ und $8,8^\circ$ gefunden. Hieraus ergibt sich, daß bei 20° Eisen etwa 0,744 mal so gut die Wärme leitet wie Silicium. Nach 5. leitet Graphit 5,7 mal so gut die Wärme wie Eisen; also müßte Graphit 4,24 mal so gut wie Silicium leiten; vorher war direkt für das Verhältnis der Wert 4,53 gefunden, ein Beweis, daß die Methode brauchbar ist.

Die Fehler der Methode betragen also etwa ± 6 Proz., was weit genauer ist, als zur Prüfung des Gesetzes von Wiedemann und Franz notwendig, und was auch in Anbetracht der durch Inhomogenität des Materials bedingten Verschiedenheit des Wärmeleitvermögens genügt. Bei sorgfältiger Innehaltung gleicher Dimensionen und Einschließen in evakuierten spiegelndem Hohlraum ließe sich übrigens eine weit größere Genauigkeit erzielen; doch wäre dies vorläufig zwecklos.

Um die absoluten Werte zu berechnen, ist für die Wärmeleitfähigkeit λ (cal/cm sec grad) des Eisens, der aus den Zahlen von Jaeger und Diesselhorst, Grüneisen, Hall und Ayres, Berget¹⁾ sich für 30° ergebende Mittelwert 0,15 zugrunde gelegt. Die p. 8 angegebene elektrische Leitfähigkeit unseres Eisens, die dem bestleitenden Eisen von Jaeger und Diesselhorst entspricht, zeigt, daß diese Annahme richtig ist. Daraus folgt

	λ	$\sigma \cdot 10^{-9}$
Eisen (angenommen)	0,15	83000
Silicium	0,20	12,5
Graphit (\perp Achse)	0,85	3000
Eisenoxyd (Haematit, \perp Achse)	0,035	2,0

1) Vgl. L. Graetz, Wärmeleitung in Winkelmanns Handbuch der Physik Bd. 3.

In der zweiten Kolumne steht unter σ die elektrische Leitfähigkeit bei 30° in abs. EM.-Einheiten. Das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit von Eisenglanz \perp : || Achse hat F. M. Jaeger¹⁾ gleich 1,202 gefunden. Diese Größe wird wenig von Beimengungen, stark nur von Spaltrissen beeinflusst. Also ist die Wärmeleitfähigkeit des Eisenglanz || zur Achse gleich 0,029.

Das Gesetz von Wiedemann und Franz.

Die Elektronentheorien vermögen eine Erklärung für das Gesetz von Wiedemann und Franz, des konstanten Verhältnisses zwischen Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung, zu geben. Solange bei diesen Theorien nur die freien Elektronen berücksichtigt sind, ergibt sich hierfür eine konstante Größe.

Die Theorien, welche die Gasgesetze und den einfachen elastischen Stoß zugrunde legen, die von E. Riecke²⁾, P. Drude, J. J. Thomson, H. A. Lorentz, geben etwas verschiedene Zahlenwerte, von denen der von Drude abgeleitete mit den Experimenten, der von H. A. Lorentz abgeleitete mit den Wahrscheinlichkeitsgesetzen am besten übereinstimmt. Der Änderung der Elektronendichte mit der Temperatur bzw. der Dissoziation hat E. Riecke³⁾ Rechnung getragen.

Durch Wahl eines beliebigen ad hoc gemachten Stoßgesetzes dürfte es wohl möglich sein, beiden Forderungen zu genügen. Doch ist dies nicht die Hauptschwierigkeit, die sich der Erklärung bietet; die Schwierigkeit liegt vielmehr in der Ungültigkeit des Gesetzes von Wiedemann und Franz, für den Fall, daß die elektrische Leitfähigkeit nicht sehr gut ist, und in der wenn auch geringen Variabilität der Konstanten bei hoher Leitfähigkeit. Folgende Tabelle⁴⁾ zeigt das. Es ist $\kappa/\sigma \cdot 10^{-10}$ bei 18° gegeben, κ [erg/cm grad sec], σ in absol. EM.-Einheiten.

1) F. M. Jaeger, Arch. sc. phys. Genève 22. p. 240. 1906.

2) Bezüglich der Literatur sei auf das Buch von K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Braunschweig 1910, verwiesen.

3) z. B. E. Riecke, Physik. Zeitschr. 10. p. 512. 1909.

4) Die Zahlen sind der Abhandlung von Jaeger u. Diesselhorst (l. c.); L. Lorenz (Wied. Ann. 13. p. 422. 1881) und unseren Bestimmungen entnommen.

	$\frac{\kappa}{\sigma} \cdot 10^{-10}$	$\sigma \cdot 10^9$
Aluminium	6,36	$3,16 \cdot 10^5$
Magnesium	6,40	$2,4 \cdot 10^5$
Kupfer	6,71	$5,72 \cdot 10^5$
Gold	7,09	$4,13 \cdot 10^5$
Blei	7,15	$4,8 \cdot 10^4$
Platin	7,53	$9,2 \cdot 10^4$
Palladium	7,54	$9,3 \cdot 10^4$
Eisen	8,02	$8,3 \cdot 10^4$
Antimon	9,63	$2,2 \cdot 10^4$
Wismut	9,64	$8,4 \cdot 10^3$
Konstantan	11,06	$2 \cdot 10^4$
Graphit	1180	$3 \cdot 10^3$
Silicium	68800	12,5
Eisenoxyd	73000	2,0

Aus diesen Zahlen folgt ohne weiteres, daß bei variierendem Material die Wärmeleitung nicht in demselben Maß abnimmt wie die Elektrizitätsleitung oder daß die Wärmeleitung noch auf anderem Wege erfolgen kann als durch freie Elektronen. Zunächst ist hervorzuheben, daß diese Tatsache schon bei den *chemischen reinen* Elementen hervortritt, so bei Wismut und weit stärker bei Graphit und Silicium. Dasselbe gilt auch, wie die Untersuchungen von F. A. Schulze und R. Schenck zeigten, für Legierungen. Die Annahme von R. Schenck¹⁾, wonach gelöste Ionen bei Legierungen wohl zur Wärmeleitung, nicht aber zur Elektrizitätsleitung beitragen, kann auf die Elemente wie Silicium, Graphit usw. keine Anwendung finden. Eine Hypothese, die der eine von uns²⁾ gemacht hat, war, daß bei allen Substanzen zu der Wärmeleitfähigkeit der etwa vorhandenen freien Elektronen eine weitere derselben Art wie bei den Isolatoren, also durch gebundene Ionen oder Atome bedingt, hinzutritt. Die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme³⁾ bei Metallen weist in der Tat auch bei diesen auf eine derartige Energieübertragung hin. Doch ist dieser Betrag im Vergleich zu der Wärme-

1) R. Schenck, Ann. d. Phys. 32. p. 261. 1910.

2) Physik. Zeitschr. 8. p. 237. 1907.

3) Zeitschr. f. Elektroch. April 1911.

leitung durch freie Elektronen klein, bei Zimmertemperatur nach den Untersuchungen von Ch. Lees maximal auf etwa 0,02 g-cal./cm sec grad zu veranschlagen. Nur für die geringe Wärmeleitung der elektrisch sehr schlecht leitenden Verbindungen, wie Eisenglanz, Molybdänglanz usw. kann diese Isolator- oder Ionenwärmeleitfähigkeit von Bedeutung sein. Das auffallend hohe Wärmeleitvermögen von Graphit (besser als Eisen), auch von Silicium, wird hierdurch nicht hinreichend erklärt. Bei diesen wirken vielmehr die schwach gebundenen oder halb-freien erst mit steigender Temperatur abdissoziierenden Elektronen mit. Vielleicht verbessert auch der Dissoziationsvorgang selbst die Wärmeleitung, wenn q positiv ist. Je schwächer ihre Bindung, um so stärker ist ihre Beteiligung an der Wärmeleitung, auch wenn sie, weil noch nicht völlig abdissoziiert, auf die Elektrizitätsleitung ohne Wirkung sind. Das gilt für Substanzen wie Graphit, Silicium, Bleiglanz usw., und wie die Darstellung von Ch. H. Lees zeigt, für Eisen und Legierungen bei niedrigen Temperaturen. Diese halbfreien Elektronen bewirken ferner auch optisch eine geringe Vermehrung der durch die völlig freien Elektronen hervorgerufenen kontinuierlichen Absorption¹⁾, und zwar ist ihr optischer Einfluß auch bei stärkeren Bindungen ($q > 2000$) merklich. Das bisher vorliegende Material erlaubt jedoch noch nicht eingehendere theoretische Vorstellungen zu entwickeln. Der Anteil der an der Wärmeleitung und der kontinuierlichen Absorption teilnehmenden halbfreien Elektronen hängt bei konstanter Temperatur in erster Linie von q bzw. dem wahren Werte von Q/R ab, wobei die Koeffizienten α und β , die wie Q sich aus der Temperaturkurve der elektrischen Leitfähigkeit ergeben, abzuziehen sind. Je kleiner Q/R (z. B. Graphit), um so mehr beteiligen sich auch die nicht völlig abdissoziierten Elektronen an der Wärmeleitung. Eine mathematische Formulierung dieser Hypothese bietet keine Schwierigkeit; doch hätte diese erst Wert, wenn man wüßte, ob die geringe Variabilität von κ/σ bei den gutleitenden Metallen auch durch halbfreie Elektronen bedingt ist. Dies

1) Die von J. J. Thomson aufgestellte Doublettheorie scheint uns in kristallisierten Körpern wenig wahrscheinlich; doch kann man sich das Verhalten der halbfreien Elektronen auch unter diesem Mechanismus veranschaulichen.

hängt aber wieder eng mit der Frage zusammen, ob in jedem Metall exakt pro n Atomen ein Elektron abdissoziiert oder ob, wie die Theorie der Thermokräfte ergeben würde, dies Verhältnis für verschiedene Metalle verschieden ist und ob es, wie die Thomsonwärmen erfordern würden, mit der Temperatur variiert.

Die Theorie der freien Elektronen vermag eben bis jetzt nur die Annäherung des Verhältnisses Wärmeleitung zu Elektrizitätsleitung an eine bestimmte konstante Zahl und den Leitfähigkeitsverlauf bei schlechten Leitern aus der Dissoziationstheorie ohne weiteres zu erklären. Die thermoelektrischen Erscheinungen dagegen sind, wie im folgenden gezeigt werden soll, nicht zur Übereinstimmung mit der Theorie zu bringen. Deshalb scheint es uns nützlich, zunächst dies zu diskutieren und vorläufig noch keine mathematische Vervollständigung der Theorie zu geben, die neue Konstanten einführt.

Elektronentheorien der thermoelektrischen Erscheinungen.¹⁾

Die bisherigen Elektronentheorien der thermoelektrischen Erscheinungen beruhen auf denselben Annahmen wie die Gastheorien ohne Einführung innerer Kräfte, setzen also, wie L. Boltzmann zeigte, reversible Kreisprozesse voraus. Eine ganz allgemeine Prüfung der Theorien kann daher schon erfolgen, wenn man feststellt, ob die von W. Thomson aufgestellten thermodynamischen Beziehungen zwischen Thermokraft, Peltierwärme, Thomsonwärme erfüllt sind.

Unbedingt muß die Folgerung aus dem Energieprinzip erfüllt sein, daß

$$\frac{dE}{dT} + \frac{d\Pi}{dT} + \mu_2 - \mu_1 = 0.$$

1) Wir schließen uns in der Bezeichnungsweise an die übersichtliche Darstellung in dem Buch von K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, Braunschweig 1910, an. Nur geben wir den Thermokräften E bzw. dE/dT und deren Differentialquotienten, mit Rücksicht auf die vorliegenden Elektronentheorien das umgekehrte Vorzeichen. Die elektronentheoretischen Formeln von Lorentz haben wir ohne weiteres aus Arch. Néerl. 10. p. 336. übernommen. Nur glauben wir, daß dort e/α für negative Elektronen negativ zu nehmen ist (vgl. dagegen das von H. A. Lorentz gerechnete Beispiel p. 361). Die Zeichenfehler bei J. J. Thomson und P. Drude hat der eine von uns (Diss. p. 7 u. 8) besprochen.

Aus der Abweichung von 0 erkennen wir also die Ungenauigkeit der Messungen. E. Lecher¹⁾ und K. Baedeker²⁾ haben diese Beziehung an verschiedenen Kombinationen geprüft.

Alle drei Größen sind von derselben Größenordnung. Die Unterschiede von 0 betragen etwa 10—20 Proz. der betreffenden Größen. Ähnliches ergibt sich aus den Zahlen von P. Czermak.³⁾ Man kann auch leicht sagen, worauf dies in erster Linie zurückzuführen ist, nämlich weniger auf Unreinheit des Materials, als auf die Schwierigkeit, den Temperaturkoeffizienten der Peltierwärmen ($d\Pi/dT$) zu bestimmen. Daher werden wir bei der Prüfung des zweiten Hauptsatzes die Beziehungen nicht verwerten, welche $d\Pi/dT$ enthalten. Der eine von uns hat speziell an der Beziehung:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi}{T} \right) + \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} = 0$$

graphisch und rechnerisch sich davon überzeugt, daß ein geringer Fehler in der Temperaturabhängigkeit von Π große Fehler für die Werte $\mu_2 - \mu_1$ nach sich zieht.

Will man prüfen, ob der zweite Hauptsatz Reversibilität oder Irreversibilität der thermoelektrischen Erscheinungen ergibt, so kommen daher nur folgende Beziehungen in Betracht:

$$-\frac{dE}{dT} \leq -\frac{\Pi}{T} \quad \text{und} \quad -\frac{d^2E}{dT^2} \leq \frac{\mu_1 - \mu_2}{T}.$$

Hierfür kann man sich ferner folgendes sagen. Wenn die Vorgänge irreversibel sind, so wird dies am stärksten bei den Substanzen hervortreten, bei welchen die Wärmeleitung gegenüber der Elektrizitätsleitung überwiegt und die Joulewärme und somit der spezifische Widerstand besonders hoch ist. Das trifft ansteigend zu für Eisen, Wismut, Legierungen, Halbmetalle, Sulfide, Oxyde. Wenn das Gleichheitszeichen für diese, deren thermoelektrische Effekte auch absolut am größten sind, zutrifft, dann muß die Reversibilität, wie Baedeker aus dem Gesetz der thermoelektrischen Kette nachweist (p. 83), für andere Substanzen auch gelten. Leider fehlen uns für die

1) E. Lecher, Ann. d. Phys. **20**. p. 480. 1906.

2) K. Baedeker, l. c. p. 78.

3) P. Czermak, Ann. d. Phys. **24**. p. 351. 1907; **26**. p. 521. 1908.

letzteren noch die Bestimmung von Peltierwärme und $d^2 E/dT^2$; Hr. Gottstein ist damit beschäftigt, diese auszuführen. Wir können deshalb hier nur an Eisen, Wismut und Legierungen die Beziehungen von W. Thomson erörtern.

Wählen wir zunächst Eisen-Konstantan, so ist das Mittel der Messungen von Lecher und Czermak Π bei $20^\circ = 3,5 \cdot 10^{-3}$ g-cal. pro Coulomb, $dE/dT = 48,2 \cdot 10^{-6}$ V. (nach Noll und Reichardt), $= 50,8 \cdot 10^{-6}$ V. (nach Jaeger und Diesselhorst) bei 20° , woraus

$$48,2 \cdot 10^{-6} \cdot 10^7 \cdot 293 = 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 4,19 \cdot 10^7.$$

Die rechte Seite gleich $1,47 \cdot 10^6$; die linke mit den Zahlen von Noll und Reichardt $1,41 \cdot 10^5$, nach Jaeger und Diesselhorst $1,49 \cdot 10^5$. Die Unterschiede liegen also innerhalb der Fehlergrenzen der Messung.

Wählen wir Konstantan-Blei, so ist nach Czermak bei 20° $dE/dT = 29 \cdot 10^{-6}$ M.V., $\Pi = 2,07 \cdot 10^{-3}$; dies ergibt für $T \cdot dE/dT = 8,5 \cdot 10^4$, für $\Pi = 8,65 \cdot 10^4$ in absolutem Maß. Die Unterschiede liegen durchaus innerhalb der Fehlergrenzen.

Gerade dies Verhalten von Konstantan spricht sehr dafür, daß die Vorgänge reversibel sind; denn erstens sind die Effekte bei Konstantan dem absoluten Wert nach größer wie bei allen Metallen. Unterschiede müßten also hier viel deutlicher hervortreten. Zweitens ist bei Konstantan, wie die Abweichung vom Gesetz von Wiedemann und Franz zeigt, die Wärmeleitung durch nichtfreie Elektronen erheblich und die Joulewärme infolge des größeren Widerstandes auch viel stärker als bei Metallen, also der irreversible Vorgang des Wärmeausgleichs verglichen mit den reversiblen elektrischen Vorgängen am größten. Wenn aber die *eine* Beziehung einen reversiblen Kreisprozeß ergibt, so muß, wie aus den Ungleichungen bzw. Gleichungen folgt (vgl. Baedeker p. 81), auch für alle anderen Beziehungen dasselbe gelten. Für die Prüfung der zweiten Beziehung ist das experimentelle Material schon weniger genau. Die Bestimmungen der Thomsonwärmen sind recht schwierig; selbst für so gut definierte Materialien wie Quecksilber betragen die Differenzen der Werte verschiedener Beobachter 10—20 Proz.¹⁾ (Haga, Schoute, Czermak). Immer-

1) Vgl. P. Czermak, Ann. d. Phys. 33. p. 1204. 1910.

hin dürften die Mittelwerte auf etwa ± 10 Proz. sicher sein. Unsicher ist auch der Wert von $d^2 E/dT^2$. Die Formel von Avenarius, wonach $dE/dT = a + bt$ gesetzt wird, bedeutet nur eine häufig nicht genügende Annäherung; auch hier muß man mit Fehlern von 10–20 Proz. rechnen, bei Mittelwerten verschiedener Beobachter ± 10 Proz.

Nehmen wir zunächst Eisen, so scheint uns für 20° als wahrscheinlichster Mittelwert der Bestimmungen von Hall, Lecher, Berg und von uns sich $\mu = 2,65 \cdot 10^{-6}$ g-cal. pro Coulomb mit einem Fehler von ± 15 Proz. zu ergeben. Für Kupfer wäre μ bei 20° als Mittelwert von Lecher und Berg etwa gleich $3,8 \cdot 10^{-7}$. $d^2 E/dT^2$ für Eisen gegen Kupfer als Mittelwert aus den Zahlen von Noll, Jaeger und Diesselhorst = $+ 0,048$ M.V. mit einem Fehler von ± 10 Proz. Dies gibt für

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \text{ in erg} = \frac{(-2,65 - 0,38) \cdot 10^{-6}}{293} \cdot 4,19 \cdot 10^7 = -4,3 \cdot 10^{-1}$$

$$\text{und für } -\frac{d^2 E}{dT^2} = -0,048 \cdot 10^{-6} \cdot 10^7 = -4,8 \cdot 10^{-1}.$$

Der Unterschied von 12 Proz. liegt durchaus innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen.

Wählen wir jetzt Konstantan–Kupfer, so ist σ von Lecher für Konstantan bei $20^\circ = -5,40 \cdot 10^{-6}$ g/cal. pro Coulomb (± 10 Proz.). de/dt ist nach Reichardt, Berg, Jaeger und Diesselhorst im Mittel = $+ 0,078$ M.V. (± 10 Proz.) Dies gibt für

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \text{ in erg} = -8,3 \cdot 10^{-1}, \text{ und } -\frac{d^2 E}{dT^2} = -7,8 \cdot 10^{-1}.$$

Auch diese Übereinstimmung ist nicht schlechter, als den Messungsfehlern entspricht. — Auch das Vorzeichen von $d(\sigma_A - \sigma_B)/dT$ nach Lecher stimmt mit dem von

$$-\left[\frac{d^2 E}{dT^2} + T \frac{d^3 E}{dT^3} \right],$$

wenn wir die erste bessere Formel von White¹⁾, Dickinson und Müller nehmen.

1) P. White, H. C. Dickinson, E. F. Müller, Phys. Rev. 21. p. 162 oben. 1910.

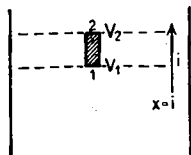
Wir müssen also schließen, daß für Metalle und Legierungen bis jetzt die Forderung reversibler Prozesse praktisch genügend erfüllt ist und daß die Elektronentheorien zunächst andere Vorgänge nicht zu berücksichtigen haben.

Wir wollen hier kurz auf eine Frage eingehen, die dem einen von uns beachtenswert erschien: Ist $\partial N / \partial T$, wenn eine Temperaturdifferenz in einem Stabe herrscht, das gleiche wie in einem gleich temperierten Stabe mit zeitlich variierender Temperatur? Diese Frage hängt mit der anderen zusammen, wie bei Temperaturverschiedenheit die Elektronenzahl sich verhielt oder, da gerade durch diese Verteilung die Thomsonkräfte und Thermokräfte bestimmt sind, wieviel Elektronen notwendig sind, um eine bestimmte Potentialdifferenz hervorzurufen. Es ist also ein Analogon zu der Frage, ob in einem stromdurchflossenen Elektrolyten in jedem Volumelement praktisch gleichviel negative und positive Ionen vorhanden sind, wie man gemeiniglich annimmt, oder nicht.

Man denke sich in dem stromdurchflossenen Metallstab einen kleinen Hohlraum, der sich in der Richtung der Stromlinien längs erstreckt und der oben und unten durch die Äquipotentialflächen 1 und 2, seitlich durch ein Stromlinienbündel begrenzt ist. Die Kraftlinien in diesem Hohlraum verlaufen also wie in einem durch Schutzringvorrichtungen völlig homogen gemachten Kondensatorfeld. Die Potentialdifferenz bzw. die elektrische Kraft im Innern dieses Hohlraums ist dieselbe wie im Metall; denn diese Annahme ist die Grundlage aller elektrostatischen und elektromagnetischen Potentialmessungen. Dann ist aber nach den Grundgleichungen der Elektrostatik die Flächendichte durch die Beziehung

$$4 \pi \sigma = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

gegeben. σ die Flächendichte der Elektrizität ist durch den Überschuß von negativen bzw. positiven Elektronen in der Fläche gegeben. Da aber im Metall in jedem Volumelement eine praktisch gleichmäßige Verteilung der Elektronen herrscht, so muß der Überschuß der Elektronen im Flächenelement dem



im Raumelement entsprechen. Nennen wir N'_+ und N'_- die Elektronenzahl im Flächenelement, N_+ und N_- im Raumelement, so ist

$$N'_+ - N_- = \sigma; \quad N_+ - N_- = \varrho; \quad N'_+ : N_+ = \sigma : \varrho;$$

und bei gleichmäßiger Verteilung ist die Flächendichte gleich der Raumdichte.

$$\varrho = \sigma = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial V}{\partial x} = e(N_+ - N_-);$$

an der anderen Fläche hat σ denselben Wert mit umgekehrtem Vorzeichen.

Rechnen wir für ein Temperaturgefälle von 1° pro 1 cm, so ist gemäß der Größenordnung der Thermokräfte und Thomsonwärme $\partial V / \partial x$ maximal $3 \cdot 10^{-4}$ V., oder etwa 10^{-6} ES. Da aber $dE/dT = 4,6 \cdot 10^{-10}$ ES. ist, so ist also N' der Überschuß an negativen bzw. positiven Elektrizitätsmengen von der Größenordnung 10^3 , kommt also auch bei viel größeren Temperaturdifferenzen noch nicht in Betracht, denn in festem Körper wäre, selbst wenn erst auf 1000 Metallatome ein Elektron frei wäre, N von der Größenordnung 10^{16} . Daher ist $\partial N / \partial T$, mag es sich auf örtliche oder zeitliche Temperaturänderungen beziehen, praktisch das gleiche.

Wenn es sich um eine Berechnung der Konstanten aus den thermoelektrischen Erscheinungen in den verschiedenen Elektronentheorien handelt, so erörtert man wohl am besten, inwieweit diese Konstanten untereinander in Beziehung stehen, und ob sie noch durch andere physikalische Vorgänge bestimmt werden können. Daß an sich, wenn man nur Thermoeffekt, Peltierwärme, Thomsonwärme betrachtet, eine genügende Übereinstimmung erzielt werden kann, geht daraus hervor, daß wir zwei Größen: N die Elektronenzahl pro 1 ccm und deren Änderung, $\partial N / \partial T$, so bestimmen können, daß sie Thermoeffekt und Thomsonwärme richtig geben. Theoretisch und wie oben gezeigt auch praktisch ist dann die Peltierwärme durch den Thermoeffekt pro 1° bestimmt.

Dagegen spielt schon $\partial N / \partial T$ in die Elektrizitätsleitung in den Temperaturkoeffizient des Widerstandes hinein; doch hat man auch hier noch eine willkürliche Annahme über die Änderung der Elektronenweglänge mit der Temperatur frei,

um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erzielen. Die Änderung der Thomsonwärme mit der Temperatur kann durch eine Annahme $\partial^2 N / \partial t^2$ genügend dargestellt werden.

Man muß also zugeben, daß die Beobachtungen zunächst stets in Einklang mit den jetzigen Elektronentheorien gebracht werden könnten. Auch die Wärmeleitung und deren Änderung mit der Temperatur stimmt für Metalle mit den Elektronentheorien, da der Temperaturkoeffizient der Konstante im Gesetz von Wiedemann und Franz für mittlere Temperaturen mit der Theorie in Einklang steht. Wo sie nicht übereinstimmt, lassen sich, wie gezeigt, plausible Hypothesen für Erklärung des Unterschieds aufstellen. Ähnliches gilt für die optischen Erscheinungen, aus denen die Zahl freier und gebundener Elektronen berechnet werden kann.

Den *Halleffekt* kann man nur teilweise heranziehen, weil dessen elektronentheoretische Erklärung wegen unserer Unkenntnis der wahren inneren magnetischen Felder nicht geprüft werden kann. Einen qualitativen Widerspruch bilden die thermomagnetischen und magnetoelektrischen Phänomene keinesfalls. Vielmehr folgt mit Notwendigkeit aus der Ampere-Weberschen Theorie des Magnetismus, daß in paramagnetischen Substanzen zwischen den Molekularmagneten, also da, wo die freien Elektronen sich bewegen, ein zu dem äußeren Feld umgekehrtes induziert wird, in den diamagnetischen Substanzen umgekehrt eine Verstärkung des äußeren Feldes statt hat. Da wir aber über dessen Größe vorläufig nichts aussagen können, so läßt sich auch die Elektronenzahl oder freie Weglänge nicht aus dem Halleffekt berechnen.¹⁾ Daß nach den Messungen von A. W. Smith²⁾ auch über dem kritischen Punkt (835°) der Halleffekt in Eisen positiv ist, ergibt keinen Widerspruch gegen diese Auffassung; denn Eisen ist auch

1) Nur für metallische Leiter, deren Magnetisierungskonstante μ sehr nahe = 1 ist (Cu, Zn, Al), wäre das äußere Feld gleich dem inneren. Aber für diese sind auch die entsprechenden Effekte sehr klein und unsicher, und leider hat man für das benutzte Material μ meist nicht bestimmt. Es ist höchstwahrscheinlich, daß Spuren von Eisen den Halleffekt usw. auch dem Zeichen nach erheblich beeinflussen. Das zeigen auch die Messungen von Smith an Silicium.

2) A. W. Smith, Phys. Rev. 30. p. 1. 1910.

dann noch paramagnetisch. Nur für Metalle, die weder stark paramagnetisch noch diamagnetisch sind, können die inneren magnetischen Felder *nahe* gleich dem äußeren sein. Solche sind nach Untersuchungen des einen von uns¹⁾ z. B. Kupfer, Silber, Gold usw. Für diese sind die Hallkoeffizienten in absol. EM. von der Größenordnung $2-10 \cdot 10^{-4}$. Nach den Formeln, die Hr. R. Gans²⁾ streng entwickelt hat, ist $R_0 = \frac{3\pi}{8eN}$. Das ergibt, wenn wir in Übereinstimmung mit dem Früheren etwa 1 Elektron pro Atom als frei annehmen für $R_0 = 1 \cdot 10^{-4}$. Daß R_0 experimentell etwas größer gefunden wird, ließe sich wohl damit erklären, daß N etwas kleiner ist, etwa $\frac{1}{3}$, was auch die Atomwärmen verlangen.

Wir haben also immer noch für jeden Effekt eine willkürliche Konstante. Gerade deshalb scheint es uns nützlich, zu prüfen, ob sich nicht sonst die Möglichkeit einer Kontrolle bietet, um die Beziehungen oder Widersprüche zu anderen physikalischen Vorgängen in den Metallen zu erörtern. Man könnte daran denken, aus allgemeinen Betrachtungen oder speziellen Voraussetzungen eine der Größen zu bestimmen. Naheliegend ist eine Annahme für N , daß nämlich pro Atom bzw. Molekül maximal ein Elektron frei wird. Dann ließen sich die Thermokräfte bei allen Metallen auf dieselbe Atomzahl, dieselbe proportionale Elektronenzahl berechnen; aber sie stimmen, wie Hr. Schilling³⁾ zeigte, *nicht mit den Beobachtungen.* Oder man kann, wie das E. Riecke⁴⁾ tat, ganz allgemein aus den Thermokräften das Verhältnis der Elektronenzahlen berechnen. Man erhält dann Zahlen, die für Metalle mit Kupfer verglichen, zwischen 0,5 und 1,5 liegen.

Schon diese Schwankungen sprechen dafür, daß pro Atom für jede Temperatur nicht genau je ein Elektron frei ist, sondern eher für einen größeren oder kleineren Teil.

Wir wollen zunächst auf Kupfer = 1 bezogen das Verhältnis der Elektronenzahl für verschiedene Substanzen aus den Thermokräften gegen Kupfer bei Zimmertemperatur be-

1) J. Koenigsberger, Wied. Ann. 66. p. 732. 1898.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. 20. p. 293. 1906.

3) K. Schilling, l. c.

4) E. Riecke, l. c.

rechnet geben. Wir entnehmen einige Daten der Tabelle von E. Riecke, andere haben wir neu berechnet. In der zweiten bzw. vierten Kolumne steht die Elektronenzahl pro Atom bzw. Molekül.

Substanz	$\frac{N}{N_\mu}$	p	Substanz	$\frac{N}{N_\mu}$	p
Fe	1,13	1,10	Sb	1,6	4,0
Au	1,00	1,40	Si	250	430
Ag	1,00	1,36	C (Graphit)	0,93	0,83
Cd	1,00	1,80	FeS	1,3	3,15
Zn	1,00	1,25	FeS ₂	0,1	0,32
Pb	0,97	2,4	Fe ₃ O ₄	0,26	1,61
Ni	0,76	0,69	Fe ₂ O ₃	0,0032	0,013
Al	0,96	1,32	MoS ₂	0,0002	0,0009
Pt	0,93	1,15	Cu ₂ S	0,92	3,60
Pd	0,89	1,10	Cu ₂ O	310	1260
Bi	0,50	1,46			

Die Zahlen für Sb, Si, Cu₂O zeigen deutlich, daß die Theorien nicht zur Erklärung hinreichen.

Weitere Anhaltspunkte geben die *optischen Erscheinungen* und die *spezifischen Wärmen*. Die Absorption der elektromagnetischen Strahlung in Metallen folgt bis zu ziemlich kleinen Werten der Wellenlängen der Beziehung von Maxwell $n^2 \kappa = \sigma \tau$, wie E. Hagen und H. Rubens gezeigt haben. Von einer bei den verschiedenen Metallen ziemlich gleich großen Wellenlänge ab wird jedoch die Absorption kleiner, ein Beweis, daß die elektrische Leitfähigkeit auf diskontinuierlichen Vorgängen beruht. M. Reinganum¹⁾ hat zuerst aus der Wellenlänge $\lambda = 10 \mu$, bei der zuerst merkliche Unterschiede von der Beziehung von Maxwell gefunden wurden, die mittlere Weglänge der Elektronen für Kupfer berechnet. Eine analoge Berechnung hat J. J. Thomson²⁾ in seiner „Korpuskulartheorie der Materie“ durchgeführt, hat aber, da seine Zahlen nicht ganz exakt sind, einen Widerspruch mit der Erfahrung gefunden, der, wie wir glauben, fortfällt. Wenn die halbe Schwingungsdauer gleich der Zeit für die ganze Weglänge der Elektronen wird, kann zuerst eine Abweichung von der Leitfähigkeit für langsame Änderungen auftreten. Es ist aber die

1) M. Reinganum, Ann. d. Phys. 16. p. 958. 1905.

2) J. J. Thomson, l. c. p. 83.

halbe kritische Wellenlänge $\lambda/2$ etwa $= 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^1$), also das zugehörige

$$\frac{\tau}{2} = 0,7 \cdot 10^{-14} = \frac{l}{v}.$$

Nehmen wir v als die zur mittleren lebendigen Kraft gehörige Geschwindigkeit bei $0^\circ = 1,12 \cdot 10^7$, so ist $l = 7 \cdot 10^{-8}$. Für Metalle wie Eisen, Gold, Platin ist nach den Zahlen von Hagen und Rubens l etwas größer, $= 2 \cdot 10^{-7}$, für Legierungen wie es scheint, wesentlich kleiner, $1 \cdot 10^{-8}$. (Diese Zahlen sind von der Größenordnung z. T. etwas größer als die Kanten des Atomwürfels (ca. $3 \cdot 10^{-8}$ für Metalle, vgl. E. Riecke, l. c.)) Diese kritische Wellenlänge müßte, wenn die Weglänge von der Temperatur unabhängig ist, ebenso wie v umgekehrt proportional \sqrt{T} abnehmen; man könnte also aus ihrer Temperaturabhängigkeit die der Weglänge ermitteln. In folgender Weise kann man das einfach experimentell ausführen. Wenn die Beziehung von Maxwell für eine Wellenlänge gilt, dann muß Absorption und Reflexion analog wie das Leitungsvermögen etwa umgekehrt proportional der absoluten Temperatur abnehmen. Wenn man zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mit Strahlung konstanter Wellenlänge kleiner als die kritische beobachtet, so ist, wie Drude, Zeeman, Sissingh fanden, die Reflexion und nach Beobachtungen des einen von uns auch die Absorption von der Temperatur unabhängig. Mit steigender Temperatur müßte, wenn die Weglänge der Elektronen konstant bleibt oder abnimmt, die kritische Wellenlänge sich schließlich bis zu der verschieben, mit welcher beobachtet wird. Man findet z. B. bei Platin, daß bis 800° $\lambda = 0,6 \mu$ immer noch viel kleiner als die kritische Wellenlänge ist. Diese müßte bei konstanter Weglänge bei 5μ liegen. Man kann demnach aus den bisherigen Versuchen nur schließen, daß die Weglänge nicht sehr stark, jedenfalls nicht stärker als umgekehrt proportional T abnehmen kann. Besseren Aufschluß würden Messungen des Absorptions- oder Reflexionsvermögens bei 2μ und 4μ geben. Berechnen wir die Weg-

1) Für 4μ finden E. Hagen u. H. Rubens nur Unterschiede im negativen Sinn, die aber doch wohl Versuchsfehler sein können. Für $1,5 \mu$ ist κ' noch wesentlich kleiner als σ entspricht, für 4μ bereits größer. Jedenfalls ist für die anderen Metalle die Berechnung sicherer.

länge aus dem Leitvermögen des reinen Silbers unter der Annahme, daß ein Elektron pro Atom frei ist, so ergibt sich $l = 5,2 \cdot 10^{-8}$, welche mit der obigen $7 \cdot 10^{-8}$ genügend übereinstimmt. Die Weglänge l für irgend ein Metall ist nach den besten Zahlen für die kinetischen und anderen Konstanten¹⁾ (Planck, Rutherford, Kohlrausch)

$$= \frac{1}{w' \cdot \frac{d \cdot p}{A} \cdot 1,4 \cdot 10^{14}} \text{ nach Lorentz,}$$

wenn d das spezifische Gewicht, A das Atomgewicht, w' der Widerstand von 1 cm^3 in Ω , p die Anzahl freier Elektronen pro Atom ist. Das gibt für Platin $p = 1$, $l = 6 \cdot 10^{-7}$, oder falls man für l den Wert aus den Versuchen von Hagen und Rubens nimmt, $p = \frac{1}{3}$. Man erhält also nicht mehr als ein Elektron pro Atom, sondern eher weniger. Dafür sprechen auch die spezifischen Wärmen. Über die Temperaturabhängigkeit der Zahl p läßt sich vorläufig noch nichts sagen.

Inwieweit die Elektronen die freien Teilen zukommende kinetische Energie besitzen, kann die *Strahlungstheorie* und die *spezifische Wärme* ergeben. Wie H. A. Lorentz zeigte, läßt sich das für lange Wellen gültige Strahlungsgesetz von Rayleigh aus der Theorie der freien Elektronen ableiten, wenn man die Schwingungsdauer als groß gegenüber der Zeit zum Durchlaufen der freien Weglänge annimmt. Man erhält dann den richtigen Wert für die Konstante dieses Strahlungsgesetzes nur, wie J. J. Thomson hervorhebt, wenn die geladenen Teile, welche durch Zusammenstoß die Strahlung erzeugen, die volle kinetische Energie freier Teile besitzen. Die Ionen bzw. Atome, welche nach der Theorie der Atomwärmen von A. Einstein einen variablen von 0 bis 6 betragenden Anteil an der Wärmeenergie haben, können es also nicht sein. Es müssen also Elektronen sein. — Dagegen ist die Zahl der freien Elektronen und ihre Temperaturänderung durch das Strahlungsgesetz nicht bestimmt.

1) $\frac{e}{N}$ für 1 g Wasserstoff = $-9,6 \cdot 10^4$; $\frac{e}{\alpha} = -7,75 \cdot 10^{-5}$; für

negative Elektronen $-\frac{v}{\sqrt{\frac{2}{3\pi}} \cdot T}$ bei $0^\circ \text{ C.} = 1,85 \cdot 10^4$, worin v die zur mittleren kinetischen Energie gehörige Geschwindigkeit ist.

Die *Atomwärmen der Metalle* müßten nach der Darlegung von Lorentz daher einen Anteil enthalten, der von der kinetischen Energie der freien Elektronen herrührt. Wie groß dieser Anteil ist und wie er von der Temperatur abhängt, ließe sich nur angeben, wenn man die Zahl der freien Elektronen und deren Temperaturabhängigkeit kennen würde. Daß außer dem Anteil der freien Elektronen die spezifische Wärme durch die Freiheitsgrade der Moleküle des festen Körpers bestimmt ist, folgt aus den Darlegungen von F. Richarz und den neueren, die Variabilität der Atomwärme berücksichtigenden Theorien von A. Einstein und M. Reinganum. Experimentell haben die Messungen von Behn, Richards, Schimpff, Korff, Magnus, Lindemann, und namentlich von Nernst qualitativ den wesentlichen Einfluß der nach der Formel von Einstein sich verhaltenden Ionen gezeigt.¹⁾ Daß aber die freien Elektronen auch für die Atomwärme in Betracht kommen, zeigen die folgenden Tabellen:

Metall	T in ° C.	Atom- wärme c_p	Beobachter	c_v ²⁾
Silber	907—1100	8,1	Piouchon	6,7
Zinn	1100	10,6	„	9,2
Eisen	1200	11,2	„	9,6
„	1050—1070	11,2	Hartley	9,6
Nickel	1150	8,5	Piouchon	7,9
Kupfer	900	7,9	Richards	7,1
Aluminium . . .	650	8,6	Bontschew	7,7
Chrom	600	9,7	Adler	9,1(?)
Mangan	500	9,1	Laemmel	8,5(?)
Lithium	170	9,0	Laemmel	?

Hieraus folgt, daß die *Atomwärmen* von allen bei höherer Temperatur untersuchten Metallen *weit über den Grenzwert* der Formeln von H. Einstein und M. Reinganum, nämlich 6,0, *hinausgehen*. Für einige Substanzen wie Eisen, Zinn sind

1) Vgl. W. Nernst, A. Korff u. A. A. Lindemann, Berl. Ber. 12. p. 247ff. 1910.

2) Die Reduktion von c_p auf c_v erfolgte meist nach den Messungen von F. Grüneisen (Ann. d. Phys. 26. p. 393. 1908; 33. p. 1239. 1910).

Grenzwerte erreicht worden, die etwa $6 + 3$, also dem vollen Anteil freier Elektronen 3 (1 Elektron pro 1 Atom), vermehrt um die Schwingungsenergie der Ionen 6, entsprechen würde. Nur bei Silber ist der Wert viel kleiner.¹⁾

Wie die Elektronenzahl mit sinkender Temperatur bei Metallen sich ändert, wissen wir noch nicht. Wenn die jetzige elektronentheoretische Deutung des Thomsons effektes richtig wäre, so müßte N und demnach auch der Atomwärmen Anteil proportional \sqrt{T} zunehmen, also bei $T=0$ zu Null werden. Auch bei tiefen Temperaturen besteht für feste Elemente mit nahe gleichen Atomgewichten, die einfach regulär kristallisieren, also vermutlich einatomig sind, ein erheblicher Unterschied in den Atomwärmen, je nachdem die Elemente Leiter sind oder nicht. So ist

Element	Atomgewicht	Atomwärme
bei -150°		
Aluminium	27,1	3,71
Magnesium	24,3	4,30
Chrom	52	3,12
Silicium	28,4	2,31
bei -80°		
Lithium	7,03	4,5
Graphit	12	1,3
Diamant	12	0,72

Die Atomwärmen bilden also zunächst keinen Widerspruch gegen die Theorie freier Elektronen; man wird aus ihrem Gang bei ganz tiefen und ihrem Grenzwert bei ganz hohen Temperaturen vielleicht die Temperaturabhängigkeit und Maximalzahl freier Elektronen ermitteln können, wenn man außerdem noch die Formeln von Einstein für den Anteil der Metallatome beizieht.²⁾

1) Es ist vielleicht in Zusammenhang damit von Interesse, auf die negative Abweichung für den von Hagen und Rubens gefundenen Wert von $(100-R)/k_8$ bei Silber aufmerksam zu machen.

2) Daß die Formel von Einstein bei Metallen sich nicht auf die „freien“ Elektronen bezieht und für diese etwa eine andere Art von Freiheitsgraden verlangt, zeigt die Atomwärme flüssiger Metalle.

Für die elektronentheoretische Deutung des Thomson-effektes haben wir bessere Anhaltspunkte als für die anderen thermoelektrischen Erscheinungen. Übereinstimmend in allen bisherigen Theorien geht die Änderung der Elektronenzahl mit der Temperatur in die Formel ein; nur bezüglich der zu addierenden Konstanten sind erhebliche Unterschiede da.

P. Drude erhält für

$$\mu = - \frac{\alpha}{\varepsilon} i dT \left(\frac{4}{3} T \frac{\partial \lg N}{\partial T} + 1 \right),$$

H. A. Lorentz:

$$\mu = - \frac{\alpha}{\varepsilon} i dT \left(\frac{2}{3} T \frac{\partial \lg N}{\partial T} - 1 \right),$$

J. J. Thomson:

$$\mu = - \frac{\alpha}{\varepsilon} i dT \left(\frac{2}{3} T \frac{\partial \lg N}{\partial T} - \frac{1}{3} \right),$$

i kann gleich 1 Weber gesetzt werden.

Der Unterschied zwischen den Formeln von Lorentz und Drude dürfte, abgesehen von dem Faktor $\frac{4}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$ (letzterer entspricht dem Verteilungsgesetz von Maxwell) auf einem Vorzeichenirrtum an der betreffenden Stelle in der Abhandlung von P. Drude beruhen. Die Konstante ist bei J. J. Thomson $\frac{1}{3}$ statt 1; mit den Experimenten stimmt letzteres besser. Wir können zunächst qualitativ die Formeln prüfen. Wie l. c. dargelegt, zeigt die Temperaturänderung der Leitfähigkeit von Verbindung und Halbmetallen, daß bei diesen die Änderung der Elektronenzahl N durch die Dissoziationsformel gegeben ist gleich $N_0 e^{-q/T}$. Setzen wir dies in die Formel von Lorentz ein, so erhalten wir

$$\mu = - \frac{\alpha}{\varepsilon} dT \left(\frac{2}{3} \frac{q}{T} - 1 \right),$$

bzw. bei J. J. Thomson $-\frac{1}{3}$ statt -1 . Da für Silicium, Oxyde usw. $q > 300$ ist, so müßte bei Zimmertemperatur μ positiv sein. Dies trifft aber nicht zu. Für Silicium, Molybdänglanz, Graphit ist die Thomsonwärme negativ. Durch Annahme einer Änderung der Weglänge ließe sich dieser Widerspruch nicht beseitigen; denn für diese Substanzen ist, wie aus der elektrischen Leitfähigkeit folgt, dN/dT viel zu groß, als daß es dadurch kompensiert werden könnte.

Eine erhebliche Schwierigkeit entsteht auch bei den Metallen. Der Verlauf der Leitfähigkeit würde, falls die Weglänge konstant bleibt, zeigen, daß $\partial N / \partial t$ mit der Temperatur sich wenig oder gar nicht ändert.

Nach Lorentz und J. J. Thomson müßten dann die meisten Metalle, falls μ in g-cal pro 1 Amp. und 1° gerechnet wird, gleich $3,08 \cdot 10^{-6}$ für alle Temperaturen sein, während es für die meisten diamagnetischen Metalle von der Größenordnung $1-2 \cdot 10^{-6}$ ist und mit der Temperatur etwas zunimmt. Dies würde besagen, daß für diese Metalle $\partial N / \partial t$ von Null verschieden ist und zwar müßte nach J. J. Thomson N etwa proportional \sqrt{T} , nach H. A. Lorentz etwa proportional $T^{3/4}$ wachsen. Die elektrische Leitfähigkeit würde dann verlangen, da

$$\sigma = \frac{C^2}{\sqrt{3} \pi \alpha} \frac{N \cdot l}{\sqrt{T}}$$

ist, daß l umgekehrt proportional T wächst, bzw. nach Lorentz proportional T^2 . Das anzunehmen, wäre noch möglich. Der Temperaturkoeffizient des Halleffektes für Metalle, die weder merklich para- noch diamagnetisch sind, ist aber schon etwas kleiner als \sqrt{T} .¹⁾ Für paramagnetische Metalle und Legierungen wäre die Zunahme von N mit der Temperatur größer. *Das ganze Erklärungssystem auf Grundlage der Elektronentheorie von Riecke, Drude, Lorentz und J. J. Thomson ist daher einwandfrei, aber vieles darin ist wenig wahrscheinlich.* Namentlich das falsche Vorzeichen der Thomsonwärmen bei Silicium, Molybdänglanz usw. spricht dagegen. Gerade bei Molybdän-

1) Nach freundlicher Mitteilung von Hrn. R. Gans ergibt sich aus seiner strengen Theorie des Halleffektes (Ann. d. Phys. 20. p. 293. 1906) der Koeffizient R_0 für die Stromdichte $1 = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{N e}$. Wenn also N mit \sqrt{T} proportional ist, so muß R_0 umgekehrt proportional \sqrt{T} zunehmen und das trifft angenähert für Kupfer, Silber, Platin usw. zu. Daß die Formel nicht genau erfüllt ist, könnte man sehr wohl dem mit der Temperatur abnehmenden Para- bzw. Diamagnetismus zuschreiben. Eine sehr wichtige Bestätigung der Formel von Gans haben auch die Messungen des Halleffektes durch Baedeker und Steinberg ergeben. Gleichzeitig sind die hohen variablen Hallkoeffizienten der Verbindungen auch ein Beweis für die Richtigkeit der Dissoziationshypothese der Elektronen.

glanz usw. gibt der Verlauf der Leitfähigkeit ganz klar den Wert $\partial N / \partial t$, der sehr groß ist und durch keine Änderung der Weglänge einigermaßen kompensiert werden könnte.

Gegen die obigen an sich einwandsfreien Annahmen sprechen ferner auch die viel zu hohen Elektronenzahlen für einige Metalle und Halbleiter wie Antimon, Silicium, Kupferoxydul, die sich aus den Thermokräften ergeben (vgl. p. 38).

Wir glauben, daß man zunächst abwarten muß, ob die Versuche für die Halbleiter Reservibilität ergeben. Sollte das zutreffen, und daher die Theorie der Thermoelektrizität auch quantitativ für Metalle und Halbleiter einheitlich sein können, so muß die Elektronentheorie in dem von Baedeker und Krüger angegebenen Sinne abgeändert werden und bei einer kinetischen Deutung entweder die halbfreien Elektronen oder die elektrostatischen Wirkungen auf die freien Elektronen berücksichtigt werden.¹⁾ Für die Bedeutung der letzteren sprechen unter anderen auch die Druckwirkungen auf Thermoelektrizität, die E. Wagner²⁾ untersuchte, und auf die elektrische Leitfähigkeit. Die zweite Theorie von J. J. Thomson, die Dubletttheorie, scheint uns nicht annehmbar; denn sie trägt dem fundamentalen Unterschied zwischen kristallisiertem Körper und Flüssigkeit nicht Rechnung. Wäre sie zutreffend, so müßten flüssiges Quecksilber, Zinn usw., da in ihnen die Dublette viel leichter drehbar sein müssen als im Raumgitter, eine 100—1000 mal größere Leitfähigkeit als festes besitzen, was bekanntlich nicht zutrifft.

Zusammenfassend kann man etwa sagen, daß die Theorie der freien Elektronen in festen Körpern ein Bild der Vorgänge gibt, das in einigen wichtigen Zügen mit den Tatsachen übereinstimmt. Abgesehen von der Richtigkeit der Konstante des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes und der Anwendbarkeit der Dissoziationsformel auf die Leitfähigkeit zeigt auch die ziemlich gute Übereinstimmung der auf verschiedene Art berechneten Elektronenzahl N und mittleren Weglänge l , daß

1) Auf die Bedeutung halbfreier Elektronen weist auch der große Einfluß des Eisengehaltes in reinen Metallen auf Thermokraft, gleichzeitig mit der Änderung des Halleffektes hin.

2) E. Wagner, Ann. d. Phys. 27. p. 955. 1908.

diese Größen höchstwahrscheinlich wirklich vorhanden sind. Wahrscheinlich ist in Metallen die Elektronenzahl pro Atom kleiner als 1, etwa $\frac{1}{3}$. Dagegen sind *die bisherigen Vorstellungen über den Elektronendruck und dessen Änderung mit der Temperatur, die auf die thermoelektrischen Erscheinungen führen nicht, zutreffend*. Vielleicht wird die Einführung der von der Temperatur abhängigen Molekularkräfte bzw. Doppelschichten, wie sie Helmholtz annahm, genügen. Die Zeichenwechsel der Thermokräfte z. B. und die qualitative Regel von Beattie, die allerdings in einigen Fällen versagt, sind durch die bisherigen Annahmen auch nicht befriedigend erklärt. Der Halleffekt und die galvano- und thermomagnetischen Effekte haben unter sich und zu den Thermokräften empirische, angenähert gültige Beziehungen, die bisher in den Elektronentheorien nicht zum Ausdruck gelangen. Die Umkehrung des Halleffektes mit der Temperatur wie sie z. B. L. Lownds an Wismutkristallen gefunden hat und das entgegengesetzte Zeichen des Halleffektes bei Wismut und Antimon zeigen, daß die in festen Körpern von den Elektronen zurückgelegten Wegstrecken unter dem Einfluß sehr verschiedenartiger Atomkräfte liegen. Für die Wärmeleitung und mehr noch für die spezifischen Wärmen kommen neben den freien Elektronen, die als Ionen gebundenen Atome und bei einigen Substanzen die halbfreien Elektronen in Betracht. Sehr wichtig wäre das Studium der flüssigen Metalle bzw. eine Vergleichung der bei ihnen vorhandenen und fehlenden Effekte mit denen bei festen Körpern. Schon aus den jetzt vorliegenden Daten kann man schließen, daß wohl in allen flüssigen Metallen die Elektroneneffekte kleinere normale Werte haben, die der Theorie besser entsprechen. Das Studium der Halbleiter, das hier fortgesetzt werden soll, wird andererseits Aufschluß geben, ob die thermoelektrischen Vorgänge streng reversiblen Kreisprozessen entsprechen. Sollte dies zutreffen, so wären jedenfalls die thermodynamischen Elektronentheorien von Baedeker und Krüger anwendbar, obgleich wir noch keine kinetische Deutung für diese neue Auffassung haben.

Freiburg i. B., März 1911.

(Eingegangen 21. März 1911.)
